

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-241691

(43)Date of publication of application : 11.09.1998

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 09-354358

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 24.12.1997

(72)Inventor : IGAWA MICHIKO
TSURUOKA SHIGEO
YOSHIKAWA MASANORI
MURANAKA TADASHI
KOMATSU YOSHIMI
YAMAUCHI SHIYUUKO

(30)Priority

Priority number : 08343041 Priority date : 24.12.1996 Priority country : JP

(54) BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To increase capacity, extend life time, and enhance rate characteristic, high temperature characteristic, and safety of a secondary battery positive electrode material by causing Li, O, Mg to be essential elements as the elements constituting positive electrode active material, and causing Mg to exist at a Li position in a layer-like or zigzag layer-like LiMeO₂ structure.

SOLUTION: Me is one kind from among Mn, Co, Ni, Fe. When Mg replaces Li, a crystal structure is stabilized in positive electrode active material, so that the desorption of the Li resulting from moisture absorption particularly or the mixing of the Me into the position of the Li can be prevented. Thereby, regardless of the high or low of humidity in a handling environment at a burning time or an electrode manufacturing time, it is possible to obtain a stable composite material and electromagnetic performance. Since Mg has an action as a sintering prevention agent, the coarse crystal grains can be suppressed. When the coarse grains are produced, structure stress resulting from expansion and contraction cannot be alleviated.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.07.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] In the cell which consists of nonaqueous electrolyte containing a negative electrode, a positive electrode, and lithium salt and in which the charge and discharge of multiple times are possible in reversible Li, O, and Mg are made into essential element as an element which constitutes the active material of the aforementioned positive electrode. And stratified or zigzag stratified LiMeO₂ At least one sort as which it has structure and Me was chosen from Mn, Co, nickel, and Fe is included, and it is LiMeO₂. Cell characterized by Mg existing in Li position in structure.

[Claim 2] In the cell which consists of nonaqueous electrolyte containing a negative electrode, a positive electrode, and lithium salt and in which the charge and discharge of multiple times are possible in reversible Li, O, and Mg are made into essential element as an element which constitutes the active material of the aforementioned positive electrode. And stratified or zigzag stratified LiMeO₂ At least one sort as which it has structure and Me was chosen from Mn, Co, nickel, and Fe is included. And it is the cell characterized by for the rate of an electronic conduction in -40 degrees C or less of a positive active material being 1 or more S/m, and being 100 or more S/m preferably.

[Claim 3] It is the cell according to claim 2 by which rate-of-change $\Delta\sigma/\Delta T$ to the temperature T of the rate σ of an electronic conduction of an active material is 0 or negative in a 50 to -196 degrees C temperature requirement, and is preferably characterized by being 0 or negative as a positive active material in a 40 to -20 degrees C temperature requirement.

[Claim 4] In the cell which consists of nonaqueous electrolyte containing a negative electrode, a positive electrode, and lithium salt and in which the charge and discharge of multiple times are possible in reversible Li, O, and Mg are made into essential element as an element which constitutes the active material of the aforementioned positive electrode. And stratified or zigzag stratified LiMeO₂ At least one sort as which it has structure and Me was chosen from Mn, Co, nickel, and Fe is included. and the aforementioned positive active material The cell by which the rate of change $(c1_{max}-c1_{min})/c1_{min}$ of maximum $c1_{max}$ of a c axis lattice constant until it results [from the state which charged 100% of cell capacity] in the state where it discharged in 100% of cell capacity, and minimum value $c1_{min}$ are characterized by being 0.03 or less.

[Claim 5] In the cell which consists of nonaqueous electrolyte containing a negative electrode, a positive electrode, and lithium salt and in which the charge and discharge of multiple times are possible in reversible Li, O, and Mg are made into essential element as an element which constitutes the active material of the aforementioned positive electrode. and stratified or zigzag stratified LiMeO₂ at least one sort as which it has structure and Me was chosen from Mn, Co, nickel, and Fe -- containing -- and the aforementioned positive active material -- Li_{0.5}MeO₂ Maximum $c2_{max}$ of a c axis lattice constant The cell by which rate of change $(c2_{max}-c2_{min})/c2_{min}$ with minimum value $c2_{min}$ of the c axis lattice constant of Li_{0.2}MeO₂ are characterized by being 0.01 or less.

[Claim 6] In the cell which consists of nonaqueous electrolyte containing a negative electrode, a positive electrode, and lithium salt and in which the charge and discharge of multiple times are possible in reversible Li, O, and Mg are made into essential element as an element which constitutes the active material of the aforementioned positive electrode. And stratified or zigzag stratified LiMeO₂ At least one sort as which it has structure and Me was chosen from Mn, Co, nickel, and Fe is included. and the aforementioned positive active material The maximum \max of the rate of the c axis lattice constant $c1$ to the a-axis lattice constant $a1$ of Li_{0.5}MeO₂ ($c1/a1$), A difference with the minimum value ($c2/a2$) \min of the rate of the c axis lattice constant $c2$ to the a-axis lattice constant $a2$ of Li_{0.2}MeO₂ is 0.1. Cell characterized by being less than.

[Claim 7] As a positive active material, it is a general formula $Li_wMg_vNixMyNzO_2$ (however, M is at least one sort chosen from Mn, Co, and Fe). N expresses at least one sort chosen from Si, aluminum, calcium, Cu, P, In, Sn, Mo, Nb, Y, Bi, and B. w, vx, y, and z express the number of $0 \leq w \leq 1.2$, $0.001 \leq v \leq 0.02$, $0.5 \leq x \leq 0.85$, $0.05 \leq y \leq 0.5$, and $0 \leq z \leq 0.2$, respectively. The ranges of w, vx, y, and z are $0.2 \leq w \leq 1.15$, $0.002 \leq v \leq 0.015$, $0.7 \leq x \leq 0.85$, $0.05 \leq y \leq 0.25$, and $0.01 \leq z \leq 0.15$ desirably, respectively. w, vx, y, and z are a cell of a claim 1 and two publications characterized by being the multiple oxide shown in $0.2 \leq w \leq 1.05$, $0.008 \leq v \leq 0.012$, $0.75 \leq x \leq 0.82$, $0.05 \leq y \leq 0.15$, and $0.05 \leq z \leq 0.15$ still more desirably, respectively.

[Claim 8] As a positive active material, it is a general formula $Li_wMg_vCoxNzO_2$ (however, N expresses at least one sort chosen from nickel, Mn, Fe, Si, aluminum, calcium, Cu, P, In, Sn, Mo, Nb, Y, Bi, and B). w, vx, and z are $0 \leq w \leq 1.2$, $0.001 \leq v \leq 0.02$, $0.5 \leq x \leq 0.85$, and $0 \leq z \leq 0.5$, respectively. A number is expressed. w, vx, and z are $0.2 \leq w \leq 1.15$ desirably, respectively. $0.002 \leq v \leq 0.015$, $0.7 \leq x \leq 0.85$, and $0.01 \leq z \leq 0.15$ It is a range. w, vx, and z are $0.2 \leq w \leq 1.05$, $0.008 \leq v \leq 0.012$, $0.75 \leq x \leq 0.82$, and $0.05 \leq z \leq 0.15$ still more desirably, respectively. The claim 1 characterized by being the multiple oxide shown in the range, cell of two publications.

[Claim 9] As a positive active material, general formula $Li_wMg_vMnxNzO$ (However, N expresses at least one sort

chosen from nickel, Co, Fe, Si, aluminum, calcium, Cu, P, In, Sn, Mo, Nb, Y, Bi, and B.) w, vx, and z are $0 \leq w \leq 1.2$, $0.001 \leq v \leq 0.02$, $0.5 \leq x \leq 0.85$, and $0 \leq z \leq 0.5$, respectively. A number is expressed. w, vx, and z are $0.2 \leq w \leq 1.15$, $0.002 \leq v \leq 0.015$, $0.7 \leq x \leq 0.85$, and $0.01 \leq z \leq 0.15$ desirably, respectively. It is a range. w, vx, and z are $0.2 \leq w \leq 1.05$, $0.008 \leq v \leq 0.012$, $0.75 \leq x \leq 0.82$, and $0.05 \leq z \leq 0.15$ still more desirably, respectively. The claim 1 characterized by being the multiple oxide shown in the range, cell of two publications.

[Claim 10] As a positive active material, it is a general formula $\text{Li}_w\text{Mg}_v\text{Fe}_x\text{N}_z\text{O}_2$ (however, N expresses at least one sort chosen from nickel, Co, Mn, Si, aluminum, calcium, Cu, P, In, Sn, Mo, Nb, Y, Bi, and B). w, vx, and z are $0 \leq w \leq 1.2$, $0.001 \leq v \leq 0.02$, $0.5 \leq x \leq 0.85$, and $0 \leq z \leq 0.5$, respectively. A number is expressed. w, vx, and z are $0.2 \leq w \leq 1.15$, $0.002 \leq v \leq 0.015$, $0.7 \leq x \leq 0.85$, and $0.01 \leq z \leq 0.15$ desirably, respectively. It is a range. w, vx, and z are $0.2 \leq w \leq 1.05$, $0.008 \leq v \leq 0.012$, $0.75 \leq x \leq 0.82$, and $0.05 \leq z \leq 0.15$ still more desirably, respectively. The claim 1 characterized by being the multiple oxide shown in the range, cell of two publications.

[Claim 11] As a negative-electrode active material Graphite, pyrolysis graphite, a carbon fiber, vapor-growth carbonaceous material, pitch system carbonaceous material, corks system carbonaceous material, phenol system carbonaceous material, rayon system carbonaceous material, polyacrylonitrile system carbonaceous material, a needle coke, a polyacrylonitrile system carbon fiber, A glassy carbon, carbon black, At least one or more carbon material chosen from the group which consists of a carbon material which combined two or more at least one or these of the low crystallinity carbon chosen from the group which consists of conductive material, such as furfuryl alcohol system carbonaceous material and a PORIPARA phenylene, and the high crystallinity carbon, And/or, the oxide or chalcogen compound which contains periodic tables IIIB and IVB and VB group atom in these carbon material, At least one or more composite material chosen from the group which consists of material with which these amorphous materials were covered or united, and/ Or the poly acene, a PORIPARA phenylene, the poly aniline, a polyacetylene, at least one or more conductive polymers chosen from the group which consists of a disulfide compound, And/or, the oxide containing $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_x\text{Fe}_3\text{O}_4$, Li_xWO_2 , periodic tables IIIB and IVB, and VB group atom, a chalcogen compound, a cell given in the claims 1 and 2 using at least one or more inorganic material chosen from the group which consists of these amorphous materials.

[Claim 12] As the electrolytic solution, propylene carbonate, a propylene carbonate derivative, ethylene carbonate, butylene carbonate, vinylene carbonate, a gamma butyrolactone, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, methylethyl carbonate, 1, 2-dimethoxyethane, 2-methyl tetrahydrofuran, a dimethyl sulfoxide, 1, 3-dioxolane, a formamide, a dimethylformamide, a dioxolane, an acetonitrile, a nitromethane, methyl formate, methyl acetate, a methyl propionate, an ethyl propionate, trialkyl phosphate, trimethoxy methane, a dioxolane derivative, Diethylether, 1, 3-propane ape ton, a sulfolane, 3-methyl-2-oxazolidine, a tetrahydrofuran, a tetrahydrofuran derivative, a dioxolane, 1, 2-diethoxy ethane, and/ Or at least one or more non-aqueous solvents chosen from the group which consists of these halogenides, LiClO_4 , LiBF_4 , LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , and LiAsF_6 , LiSbF_6 and LiB_{10} -- Cl_{10} , LiAlCl_4 , LiCl , LiBr , LiI , a low-grade aliphatic carboxylic-acid lithium, and a chloro borane lithium -- A mixed solution and/with at least one or more lithium salt chosen from the group which consists of 4 phenyl lithium borate Or these mixed solutions, The claim 1, the cell of two publications using the gel electrolytic solution which mixed at least one or more polymers chosen from the group which consists of a polyacrylonitrile, a polyethylene oxide, a polyvinylidene fluoride, a polymethyl methacrylate, and a hexa FURORO propylene.

[Claim 13] a notebook computer, a pen input personal computer, a pocket personal computer, a note type word processor, a pocket word processor, an Electronic Book player, a cellular phone, and a cordless phon -- a cordless handset, a pager, a handy terminal, a pocket copy, an electronic notebook, a calculator, a liquid crystal television, an electric shaver, and a power tool -- An electronic translating machine, a car telephone, a transceiver, a voice input device, memory card, a backup power supply, a tape recorder, radio, a headphone stereo cassette tape recorder, a pocket printer, a handicap cleaner, portable CD, a video movie, a navigation system, a refrigerator, an air-conditioner, television, The claim 1 used for a stereo, calorifier, oven microwave oven, tableware washing machine, washing machine, oven, game machine machine, lighting device, toy, load conditioner, medical equipment, automobile, electric vehicle, golf khat, electric khat, and power storage system, the cell of two publications.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to a cell.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the rechargeable battery is one of the important indispensable components as power supplies, such as a personal computer and a cellular phone, or an electric vehicle and the power supply for power storage.

[0003] A miniaturization and lightweight-ization are mentioned as a demand for which mobile communications (mobile computing), such as a carried type computer (what is called pen computer is included), and a Personal Digital Assistant (Personal Digital Assistant, Personal Intelligent Communicator, or handheld computer communicator), are needed. However, a difficult situation has miniaturization of a system, and lightweight-ization from points, like that the power consumed by the back light of a liquid crystal display panel or drawing control is high, and the present condition of the capacity of a rechargeable battery is still inadequate.

[0004] Furthermore, the electric vehicle which makes neither exhaust gas nor noise with a rise of global environment problems attracts the interest. However, by the present cell, since an energy density and power density are low, troubles, like the stability of the body with the narrow space in the car where acceleration nature with short mileage is bad is bad have arisen.

[0005] The lithium secondary battery which used nonaqueous electrolyte also especially in the rechargeable battery has high voltage, and it is lightweight, and it attracts attention from a high energy density being expected. the positive-electrode material of this rechargeable battery -- conductive polymers, such as the poly aniline, the poly acene, and a PORIPARA phenylene, Li_xCoO_2 and Li_xNiO_2 , and $\text{Li}_x\text{Mn}_2 - \text{O}_4$ and $\text{Li}_x\text{FeO}_2 \text{ V}_2 - \text{O}_5$ and $\text{Cr}_2 - \text{O}_5$ and MnO_2 etc. -- cull scorch night compounds, such as the oxide of transition metals, and TiS_2 , MoS_2 , etc. are typical Since the rechargeable battery positive electrode of Li_xCoO_2 and Li_xNiO_2 grade currently indicated especially by JP,55-136131,A has the electromotive force beyond 4V when Li metal is used as a negative electrode, it can expect high-energy density. However, these cannot be called still sufficient performance in respect of the overvoltage at the time of charge and discharge besides whose capacity which can actually be used being still short [a low or a life] etc., a self-discharge property, an elevated-temperature property, etc. Moreover, the positive active material carried out exoergic decomposition at the time of overcharge, the thermal run away was started, and there was a problem also in respect of safety -- a cell ignites and explodes.

[0006] In order to attain high-capacity-izing of a positive electrode, and reinforcement conventionally, various active material composition is proposed. for example, as what improves a cycle property The lithium content multiple oxide shown in a positive active material with a chemical formula Li_xMO_2 (M expresses one sort or two sorts or more of elements chosen from from among Co, nickel, Fe, and Mn) is used (JP,2-306022,A), or the chemical formula $\text{Li}_x\text{MyGezOp}$ (one or more sorts of transition-metals elements with which M is chosen from Co, nickel, and Mn --) Using $0.9 \leq x \leq 1.3$, $0.8 \leq y \leq 2.0$, $0.01 \leq z \leq 0.2$, and the multiple oxide shown by $2.0 \leq p \leq 4.5$ (JP,7-29603,A) is indicated. moreover, as what improves a cycle property and a self-discharge property AxMyNzO_2 (A is at least one sort chosen from alkali metal) M is transition metals and N expresses at least one sort chosen from the group of aluminum, In, and Sn. Using $0.05 \leq x \leq 1.10$, $0.85 \leq y \leq 1.00$, and the multiple oxide shown by $0.001 \leq z \leq 0.10$ (JP,7-176302,A), moreover, as what improves capacity and a cycle property What (JP,6-283174,A) the multiple oxide shown by $\text{Li}_y\text{Ni}(1-x)\text{MxO}_2$ (at least one sort of elements with which M is chosen from the group of Cu, Zn, Nb, Mo, and W, $0 < x < 1$, $0.9 \leq y \leq 1.3$) is used for is indicated. Moreover, a cycle property is improved and using the multiple oxide shown by chemical formula $\text{Li}_x\text{MgyCozNi1-y-zOa}$ ($0.95 \leq x \leq 1.05$, $0.02 \leq z \leq 0.15$ if it becomes $0.003 < y < 0.02$, $z < 0.02$ if it becomes $0.003 < y < 0.05$, $a = 2$) as what makes a load characteristic high (JP,8-185863,A) etc. is indicated.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] When using the lithium content multiple oxide shown in a positive active material with a chemical formula Li_xMO_2 (M expresses one sort or two sorts or more of elements chosen from from among Co, nickel, Fe, and Mn), a cycle life improves. However, in the field of capacity, it is hard to call it sufficient property. Moreover, it has the fault of voltage falling. AxMyNzO_2 (A is at least one sort chosen from alkali metal) Although a cycle life improves similarly when using the multiple oxide which M is transition metals, and N expresses at least one sort chosen from the group of aluminum, In, and Sn, and is shown by $0.05 \leq x \leq 1.10$, $0.85 \leq y \leq 1.00$, and $0.001 \leq z \leq 0.10$ Since the capacity which can actually be used for charge and discharge falls, it does not result in high capacity-ization. When using the multiple oxide shown in a positive active material with a chemical formula $\text{Li}_x\text{MyGezOp}$ (one or more sorts of transition-metals elements with which

M is chosen from Co, nickel, and Mn, $0.9 \leq x \leq 1.3$, $0.8 \leq y \leq 2.0$, $0.01 \leq z \leq 0.2$, $2.0 \leq p \leq 4.5$, it is improved in respect of capacity and a cycle life. However, the thermal-run-away reaction at the time of overcharge cannot be suppressed. $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (at least one sort of elements with which M is chosen from the group of Cu, Zn, Nb, Mo, and W --) the case where $0 < x < 1$ and the multiple oxide shown by $0.9 \leq y \leq 1.3$ are used, and chemical formula $\text{Li}_x\text{MgyCozNi}_{1-y-z}\text{O}_a$ ($0.95 \leq x \leq 1.05$, if it becomes $0.02 \leq z \leq 0.15$) It is the same, when using $0.003 < y < 0.02$, and $0.003 < y < 0.05$ and the multiple oxide shown by $a = 2$, if it becomes $z < 0.02$. The effective improvement method is desired in respect of high-capacity-izing of the positive-electrode material for rechargeable batteries, reinforcement, the fall of the overvoltage at the time of charge and discharge, a rate property and a self-discharge property, an elevated-temperature property, and all the cell properties of an improvement of safety. [0008] this invention aims at a part of these cell properties of the positive-electrode material for rechargeable batteries, or aiming at all improvements desirably.

[0009]

[Means for Solving the Problem] The cell and positive electrode of this invention are stratified LiMeO_2 stratified [making Li, O, and Mg into essential element as an element which constitutes a positive active material and], or zigzag. At least one sort as which it has structure and Me was chosen from Mn, Co, nickel, and Fe is included, and it is LiMeO_2 . It is characterized by Mg existing in Li position in structure. As the layer structure, it is $\alpha\text{-NaFeO}_2$, for example. There is hexagonal stratification shown with type. This is $\alpha\text{-NaFeO}_2$. It is the structure in which the cation carried out the rule array by turns at the perpendicular direction of the cubic closest packing of the oxide ion of type. There is the prismatic-crystal zigzag layer structure as the zigzag layer structure. Me ion occupies the half of the octahedral site under cubic-closest-packing array, and this is MeO_6 . An octahedron shares **, a double chain is formed and the layer structure which consists of a 2-dimensional side which this double chain shared ** to each other, and connected zigzag is said. As a method of checking whether Mg existing in the position of Li, it is obtained by the analysis technique, such as EXAFS measurement, neutron-diffraction measurement, X diffraction measurement and a lied belt, and FEFF. Moreover, the ionic radius of Mg^{2+} is Li^+ . It is smaller than an ionic radius and is larger than the ionic radius of Mn^{3+} , Co^{3+} , nickel^{3+} , and Fe^{3+} . Therefore, if Mg exists in the position of Li, a lattice constant and grid volume will be contracted compared with the case where there are few amounts of Mg when Mg does not exist, and if Mg exists in the position of Me, a lattice constant and grid volume will expand compared with the case where there are few amounts of Mg, when Mg does not exist. From these things, it can check in which position Mg exists by change of a lattice constant and grid volume.

[0010] In order to compound so that Mg may exist in Li position, the method of compounding Li and Mg directly is desirable. It is producing the compound raw material of Me and Mg which should be avoided most and which compounded Me and Mg directly with wet as a method. By the method of compounding using this raw material, since it is easy to mix Mg in Me position, it becomes difficult to make Mg exist in Li position.

[0011] It is desirable to use at least one sort chosen from a magnesium nitrate, magnesium sulfate, a magnesium carbonate, oxalic acid magnesium, the magnesium oxide, and the magnesium chloride as a raw material of Mg. Moreover, after mixing a magnesium raw material and all the raw materials of others except magnesium at the end, it is obtained baking and/or by grinding and/or classifying.

[0012] The cell and positive electrode of this invention are stratified LiMeO_2 stratified [making Li, O, and Mg into essential element as an element which constitutes a positive active material and], or zigzag. Including at least one sort as which it has structure and Me was chosen from Mn, Co, nickel, and Fe, the rate of an electronic conduction in -40 degrees C or less of a positive active material is 1 or more S/m, and it is characterized by being 100 or more S/m preferably. At the conventional positive active material, the rate of an electronic conduction in -40 degrees C or less is 0.1 S/m. The positive active material of this invention shows a very large value to having been very small compared with the former the following.

[0013] Furthermore, as a positive active material, rate-of-change $\Delta\sigma/\Delta T$ to the temperature of the rate σ of an electronic conduction of an active material is 0 or negative in a 50 to -196 degrees C temperature requirement, and is preferably characterized by being 0 or negative in a 40 to -20 degrees C temperature requirement. In the conventional positive active material, the rate of an electronic conduction is as low as a -20 degrees C or less low temperature side compared with the elevated-temperature side of 40 degrees C or more. Rate-of-change $\Delta\sigma/\Delta T$ to the temperature of the rate σ of an electronic conduction of an active material is positive. namely, by the positive active material of this invention, a -20 degrees C or less low temperature side with the high rate of an electronic conduction to the conductivity like a semiconductor having been shown compared with the elevated-temperature side of 40 degrees C or more Or it does not change, namely, rate-of-change $\Delta\sigma/\Delta T$ to the temperature of the rate σ of an electronic conduction of an active material is 0 or negative, and the conductivity like a metal is shown.

[0014] Moreover, the cell and positive electrode of this invention make Li, O, and Mg essential element as an element which constitutes a positive active material. And stratified or zigzag stratified LiMeO_2 At least one sort as which it has structure and Me was chosen from Mn, Co, nickel, and Fe is included. And the rate of change $(c_{1\text{ max}} - c_{1\text{ min}}) / c_{1\text{ min}}$ of maximum $c_{1\text{ max}}$ of a c axis lattice constant until it results [from the state which charged 100% of cell capacity] in the state where it discharged in 100% of cell capacity, and minimum value $c_{1\text{ min}}$ are characterized by being 0.03 or less. Since the stress of expansion contraction of the grid by charge and discharge becomes large when rate of change $(c_{1\text{ max}} - c_{1\text{ min}}) / c_{1\text{ min}}$ is larger than 0.03, a particle collapses and a cycle life is short.

[0015] Furthermore, the cell and positive electrode of this invention make Li, O, and Mg essential element as an element which constitutes a positive active material. And stratified or zigzag stratified LiMeO_2 At least one sort as which it has structure and Me was chosen from Mn, Co, nickel, and Fe is included, and it is $\text{Li}_{0.5}\text{MeO}_2$. Maximum $c_{2\text{ max}}$ of a c axis lattice constant, Rate

of change $(c2_{\max} - c2_{\min}) / c2_{\min}$ with minimum value $c2_{\min}$ of the c axis lattice constant of $\text{Li}_{0.2}\text{MeO}_2$ are characterized by being 0.01 or less. At $\text{Li}_{0.5}\text{MeO}_2$, it is LiMeO_2 . It compares, and since there is little abundance of Li, repulsive force works between O layers and O layers, and a c axis lattice constant expands. Two or more LiMeO_2 from which reactivity differs or the crystal structure differs at this time or kinds differ. When a phase exists, also in a c axis lattice constant, maximum is chosen and this is set to $c2_{\max}$. On the other hand, it is $\text{Li}_{0.2}\text{MeO}_2$. Since Me^{4+} with a small ionic radius exists mostly rather than Me^{3+} with a large ionic radius [then / $\text{Li}_{0.5}\text{MeO}_2$], a c axis lattice constant is contracted contrary to the case of the point. Two or more LiMeO_2 from which reactivity differs or the crystal structure differs also at this time or kinds differ. When a phase exists, the minimum value is chosen also in a c axis lattice constant, and it is $c2_{\min}$ about this. It carries out. The rate of change $(c2_{\max} - c2_{\min}) / c2_{\min}$ calculated from these two values in this invention is characterized by being 0.01 or less. Since the stress of expansion contraction of the grid by charge and discharge becomes large when larger than 0.01, decay of a particle is remarkable and a cycle life is short.

[0016] Moreover, the cell and positive electrode of this invention make Li, O, and Mg essential element as an element which constitutes a positive active material. And stratified or zigzag stratified LiMeO_2 . At least one sort as which it has structure and Me was chosen from Mn, Co, nickel, and Fe is included. and maximum $(c1/a1)_{\max}$ of the rate of the c axis lattice constant c1 to the a-axis lattice constant a1 of $\text{Li}_{0.5}\text{MeO}_2$ $\text{Li}_{0.2}\text{MeO}_2$. A difference with the minimum value $(c2/a2)_{\min}$ of the rate of the c axis lattice constant c2 to the a-axis lattice constant a2 is 0.1. It is characterized by being less than. The change of grid volume of what, has smaller the rate of the c axis lattice constant c to the a-axis lattice constant a, i.e., change of c/a , is smaller, and the stress of the crystal by the repeat of a charge-and-discharge reaction is suppressed. The difference of the maximum of c/a and the minimum value is 0.1 especially. It is desirable that it is less than. The difference of the maximum $(c1/a1)_{\max}$ of the rate of the c axis lattice constant c1 to the a-axis lattice constant a1 of $\text{Li}_{0.5}\text{MeO}_2$ and the minimum value $(c2/a2)_{\min}$ of the rate of the c axis lattice constant c2 to the a-axis lattice constant a2 of $\text{Li}_{0.2}\text{MeO}_2$ is 0.1. Since the stress of expansion contraction of the grid by charge and discharge becomes large in exceeding, decay of a particle is remarkable and a cycle life is short.

[0017] (1) The cell and positive electrode of this invention are a general formula $\text{Li}_w\text{Mg}_v\text{Ni}_x\text{MyNzO}_2$ (however, M is at least one sort chosen from Mn, Co, and Fe). N expresses at least one sort chosen from Si, aluminum, calcium, Cu, P, In, Sn, Mo, Nb, Y, Bi, and B. w, vx, y, and z -- respectively -- the number of $0 < w \leq 1.2$, $0.001 \leq v \leq 0.02$, $0.5 \leq x < 0.85$, $0.05 \leq y < 0.5$, and $0 \leq z \leq 0.2$ -- expressing -- **** for multiple oxides shown -- it is characterized by things. The ranges of w, vx, y, and z are $0.2 \leq w \leq 1.15$, $0.002 \leq v \leq 0.015$, $0.7 \leq x < 0.85$, $0.05 \leq y \leq 0.25$, and $0.01 \leq z \leq 0.15$ desirably, respectively. The ranges of w, vx, y, and z are $0.2 \leq w \leq 1.05$, $0.008 \leq v \leq 0.012$, $0.75 \leq x \leq 0.82$, $0.05 \leq y \leq 0.15$, and $0.05 \leq z \leq 0.15$ still more desirably, respectively.

[0018] Since, as for the new positive active material of this invention, Mg exists in the position of Li, although w cannot take one or more values, the amount of Li(s) which Li tended to form by-products, such as a lithium carbonate, and a lithium oxide, a lithium hydroxide, in process of baking, consequently was calculated by the chemical analysis may take a larger value than 1 in fact. However, Li with these superfluous has only covered the surroundings of a positive active material, and is LiMeO_2 . If incorporated in structure, it did not break, but the structure where Mg exists in the position of Li is taken to the last.

[0019] The new positive active material of this invention is shown by the general formula $\text{Li}_w\text{Mg}_v\text{Ni}_x\text{MyNzO}_2$, and has the layer structure. Although a crystal may change in part in process of charge and discharge, it mainly maintains hexagonal, and it is $\alpha\text{-NaFeO}_2$. Structure is taken. the value of w showing the amount of Li(s) -- a charge state and an electric discharge state -- changing -- the range -- $0 < w \leq 1.2$ it is -- it is the range of $0.2 \leq w \leq 1.15$ desirably, and is the range of $0.2 \leq w \leq 1.05$ still more desirably. That is, the day intercalation of Li ion happens by charge, the value of w becomes small, the intercalation of Li ion happens by electric discharge, and the value of w becomes large. The amount of Li(s) is 1.2. Since by-products, such as a lithium carbonate generated in process of baking, and a lithium oxide, a lithium hydroxide, will increase too much if many, it reacts with the binder used in case these matter produces an electrode, and an electrode cannot be produced well. It is so good that there are few by-products in order to produce an electrode well, and the value of w is 1.2. It is the following, is 1.15 or less desirably, and is 1.05 or less still more desirably.

[0020] Moreover, although not changed by charge and electric discharge, the range of the value of v showing the amount of Mg is $0.001 \leq v < 0.02$, and it is $0.002 \leq v \leq 0.015$ desirably. It is a range and is the range of $0.008 \leq v \leq 0.012$ still more desirably. The value of v is 0.001. When it is the following, the effect of Mg is not demonstrated enough, but the cycle nature in deep charge and deep electric discharge is bad, and capacity also falls and is not desirable. Moreover, the value of v is 0.02. Since a single phase is not obtained but the low phase of capacity appears in exceeding, capacity falls and is not desirable. The range of the value of most desirable v from which the effect of Mg can demonstrate enough and a high capacity is obtained is $0.008 \leq v \leq 0.012$.

[0021] Moreover, the range of the value of x showing the amount of nickel is $0.5 \leq x < 0.85$, the range of it is $0.7 \leq x < 0.85$ desirably, and the range of it is $0.75 \leq x \leq 0.82$ still more desirably. The value of x is 0.5. When it is the following, capacity falls remarkably and is not desirable. Moreover, the value of x is 0.85. When it is above, the cycle nature in deep charge and deep electric discharge is bad, and is not desirable. A high capacity is obtained and the range of the most desirable value of x with the good cycle performance in deep charge and deep electric discharge is $0.75 \leq x \leq 0.82$.

[0022] The value of y is not changed according to a charge state and an electric discharge state, but M is at least one sort chosen from Mn, Co, and Fe, and the range of it is [the range is $0.05 \leq y < 0.5$, the range of it is $0.05 \leq y \leq 0.25$ desirably, and] $0.05 \leq y \leq 0.15$ still more desirably. the value of y -- 0.05 When it is the following, the effect of M is not desirable from not being demonstrated enough but thermal stability being inferior to safety in the cycle nature in deep charge and deep electric discharge bad. Moreover, the value of y is 0.5. Capacity falls and is not desirable when exceeding. the range of the value of most

desirable y from which the effect of M can demonstrate enough and a high capacity is obtained is $0.05 \leq y \leq 0.15$

[0023] N is at least one sort chosen from Si, aluminum, calcium, Cu, P, In, Sn, Mo, Nb, Y, Bi, and B. It is at least one sort preferably chosen from Si, aluminum, calcium, Cu, Sn, P, In, and B, is at least one sort chosen from Si, aluminum, P, In, and B still more preferably, and is at least one sort most preferably chosen from Si, aluminum, P, and B. the value of z -- a charge state and an electric discharge state -- not changing -- the range -- $0 \leq z \leq 0.2$ it is -- it is the range of $0.01 \leq z \leq 0.15$ desirably, and is the range of $0.05 \leq z \leq 0.15$ still more desirably The value of z is 0.2. When exceeding, the overvoltage at the time of charge and discharge is high, and since a single phase is not obtained but the low phase of capacity appears, capacity falls and is not desirable. the value of most desirable z from which the effect of N can demonstrate enough and a high capacity is obtained is a range which is $0.05 \leq z \leq 0.15$

[0024] The cell and positive electrode of this invention (2) Moreover, the general formula $\text{Li}_w\text{Mg}_v\text{Co}_x\text{N}_z\text{O}_2$ (However, N expresses at least one sort chosen from nickel, Mn, Fe, Si, aluminum, calcium, Cu, P, In, Sn, Mo, Nb, Y, Bi, and B.) w, vx, and z -- respectively -- the number of $0 \leq w \leq 1.2$, $0.001 \leq v \leq 0.02$, $0.5 \leq x \leq 0.85$, and $0 \leq z \leq 0.5$ -- expressing -- it is characterized by using the multiple oxide shown The ranges of w, vx, and z are $0.2 \leq w \leq 1.15$, $0.002 \leq v \leq 0.015$, $0.7 \leq x \leq 0.85$, and $0.01 \leq z \leq 0.15$ desirably, respectively, and the ranges of w, vx, y, and z are $0.2 \leq w \leq 1.05$, $0.008 \leq v \leq 0.012$, $0.75 \leq x \leq 0.82$, and $0.05 \leq z \leq 0.15$ still more desirably, respectively.

[0025] Since, as for the new positive active material of this invention, Mg exists in the position of Li, although w cannot take one or more values, the amount of Li(s) which Li tended to form by-products, such as a lithium carbonate, and a lithium oxide, a lithium hydroxide, in process of baking, consequently was calculated by the chemical analysis may take a larger value than 1 in fact. However, Li with these superfluous has only covered the surroundings of a positive active material, and is LiMeO_2 . If incorporated in structure, it did not break, but the structure where Mg exists in the position of Li is taken to the last.

[0026] The new positive active material of this invention is a general formula $\text{Li}_w\text{Mg}_v\text{Co}_x\text{N}_z\text{O}_2$. It is shown and has the layer structure. Although a crystal may change in part in process of charge and discharge, it mainly maintains hexagonal, and it is $\alpha\text{-NaFeO}_2$. Structure is taken. the value of w showing the amount of Li(s) -- a charge state and an electric discharge state -- changing -- the range -- $0 \leq w \leq 1.2$ it is . It is the range of $0.2 \leq w \leq 1.15$ desirably, and is the range of $0.2 \leq w \leq 1.05$ still more desirably. That is, the day intercalation of Li ion happens by charge, the value of w becomes small, the intercalation of Li ion happens by electric discharge, and the value of w becomes large. The amount of Li(s) is 1.2. Since the amounts of by-products, such as a lithium carbonate generated in process of baking, and a lithium oxide, a lithium hydroxide, will increase too much if many, it reacts with the binder used in case these matter produces an electrode, and an electrode cannot be produced well. It is so good that there are few by-products in order to produce an electrode well, and the value of w is 1.2. It is the following, is 1.15 or less desirably, and is 1.05 or less still more desirably.

[0027] Moreover, although not changed by charge and electric discharge, the range of the value of v showing the amount of Mg is $0.001 \leq v \leq 0.02$, and it is $0.002 \leq v \leq 0.015$ desirably. It is a range and is the range of $0.008 \leq v \leq 0.012$ still more desirably. When the value of v is less than 0.001, the effect of Mg is not demonstrated enough, but the cycle nature in deep charge and deep electric discharge is bad, and capacity also falls and is not desirable. Moreover, the value of v is 0.02. Since a single phase is not obtained but the low phase of capacity appears in exceeding, capacity falls and is not desirable. The range of the value of most desirable v from which the effect of Mg can demonstrate enough and a high capacity is obtained is $0.008 \leq v \leq 0.012$.

[0028] Moreover, the range of the value of x showing the amount of Co(es) is $0.5 \leq x \leq 0.85$, the range of it is $0.7 \leq x \leq 0.85$ desirably, and the range of it is $0.75 \leq x \leq 0.82$ still more desirably. The value of x is 0.5. When it is the following, capacity falls remarkably and is not desirable. Moreover, the value of x is 0.85. When it is above, the cycle nature in deep charge and deep electric discharge is bad, and is not desirable. A high capacity is obtained and the range of the most desirable value of x with the good cycle performance in deep charge and deep electric discharge is $0.75 \leq x \leq 0.82$.

[0029] N is at least one sort chosen from nickel, Mn, Fe, Si, aluminum, calcium, Cu, P, In, Sn, Mo, Nb, Y, Bi, and B. It is at least one sort preferably chosen from nickel, Mn, Fe, Si, aluminum, calcium, Cu, Sn, P, In, and B. It is at least one sort chosen from nickel, Mn, Fe, Si, aluminum, P, In, and B still more preferably, and is at least one sort most preferably chosen from Si, aluminum, P, and B. The value of z is not changed according to a charge state and an electric discharge state, but the range is $0 \leq z \leq 0.5$, and it is $0.01 \leq z \leq 0.15$ desirably. It is a range and is the range of $0.05 \leq z \leq 0.15$ still more desirably. The value of z is 0.5. When exceeding, the overvoltage at the time of charge and discharge is high, and since a single phase is not obtained but the low phase of capacity appears, capacity falls and is not desirable. the value of most desirable z from which the effect of N can demonstrate enough and a high capacity is obtained is a range which is $0.05 \leq z \leq 0.15$

[0030] (3) Further the cell and positive electrode of this invention General formula $\text{Li}_w\text{Mg}_v\text{Mn}_x\text{N}_z\text{O}_2$ (However, N expresses at least one sort chosen from nickel, Co, Fe, Si, aluminum, calcium, Cu, P, In, Sn, Mo, Nb, Y, Bi, and B.) w, vx, and z -- respectively -- $0 \leq w \leq 1.2$, $0.001 \leq v \leq 0.02$, $0.5 \leq x \leq 0.85$, and $0 \leq z \leq 0.5$ a number -- expressing -- it is characterized by using the multiple oxide shown The ranges of w, vx, and z are $0.2 \leq w \leq 1.15$, $0.002 \leq v \leq 0.015$, $0.7 \leq x \leq 0.85$, and $0.01 \leq z \leq 0.15$ desirably, respectively, and the ranges of w, vx, and z are $0.2 \leq w \leq 1.05$, $0.008 \leq v \leq 0.012$, $0.75 \leq x \leq 0.82$, and $0.05 \leq z \leq 0.15$ still more desirably, respectively.

[0031] Since, as for the new positive active material of this invention, Mg exists in the position of Li, although w cannot take one or more values, the amount of Li(s) which Li tended to form by-products, such as a lithium carbonate, and a lithium oxide, a lithium hydroxide, in process of baking, consequently was calculated by the chemical analysis may take a larger value than 1 in fact. However, Li with these superfluous has only covered the surroundings of a positive active material, and is LiMeO_2 . If incorporated in structure, it did not break, but the structure where Mg exists in the position of Li is taken to the last.

[0032] the new positive active material of this invention -- general formula $\text{Li}_w\text{Mg}_v\text{Mn}_x\text{N}_z\text{O}_2$ the value of w which is shown

and expresses the amount of Li(s) -- a charge state and an electric discharge state -- changing -- the range -- $0 \leq w \leq 1.2$ it is -- it is the range of $0.2 \leq w \leq 1.15$ desirably, and is the range of $0.2 \leq w \leq 1.05$ still more desirably That is, the day intercalation of Li ion happens by charge, the value of w becomes small, the intercalation of Li ion happens by electric discharge, and the value of w becomes large. The amount of Li(s) is 1.2. Since by-products, such as a lithium carbonate generated in process of baking, and a lithium oxide, a lithium hydroxide, will increase too much if many, it reacts with the binder used in case these matter produces an electrode, and an electrode cannot be produced well. It is so good that there are few amounts of by-products in order to produce an electrode well, the value of w is 1.2 or less, and it is 1.15 or less desirably, and is 1.05 still more desirably. It is the following.

[0033] Moreover, although not changed by charge and electric discharge, the range of the value of v showing the amount of Mg is $0.001 \leq v < 0.02$, and it is $0.002 \leq v \leq 0.015$ desirably. It is a range and is the range of $0.008 \leq v \leq 0.012$ still more desirably. The value of v is 0.001. When it is the following, the effect of Mg is not demonstrated enough, but the cycle nature in deep charge and deep electric discharge is bad, and capacity also falls and is not desirable. Moreover, the value of v is 0.02. Since a single phase is not obtained but the low phase of capacity appears in exceeding, capacity falls and is not desirable. The range of the value of most desirable v from which the effect of Mg can demonstrate enough and a high capacity is obtained is $0.008 \leq v \leq 0.012$.

[0034] Moreover, the range of the value of x showing the amount of Mn is $0.5 \leq x < 0.85$, the range of it is $0.7 \leq x < 0.85$ desirably, and the range of it is $0.75 \leq x \leq 0.82$ still more desirably. The value of x is 0.5. When it is the following, capacity falls remarkably and is not desirable. Moreover, the value of x is 0.85. When it is above, the cycle nature in deep charge and deep electric discharge is bad, and is not desirable. A high capacity is obtained and the range of the most desirable value of x with the good cycle performance in deep charge and deep electric discharge is $0.75 \leq x \leq 0.82$.

[0035] N is at least one sort chosen from nickel, Co, Fe, Si, aluminum, calcium, Cu, P, In, Sn, Mo, Nb, Y, Bi, and B. It is at least one sort preferably chosen from nickel, Co, Fe, Si, aluminum, calcium, Cu, Sn, P, In, and B. It is at least one sort chosen from nickel, Co, Fe, Si, aluminum, P, In, and B still more preferably, and is at least one sort most preferably chosen from Si, aluminum, P, and B. The value of z is not changed according to a charge state and an electric discharge state, but the range is $0 \leq z \leq 0.5$, and it is $0.01 \leq z \leq 0.15$ desirably. It is a range and is the range of $0.05 \leq z \leq 0.15$ still more desirably. The value of z is 0.5. When exceeding, the overvoltage at the time of charge and discharge is high, and since a single phase is not obtained but the low phase of capacity appears, capacity falls and is not desirable. the value of most desirable z from which the effect of N can demonstrate enough and a high capacity is obtained is a range which is $0.05 \leq z \leq 0.15$

[0036] The cell and positive electrode of this invention (4) Moreover, the general formula $\text{Li}_w\text{Mg}_v\text{Fe}_x\text{N}_z\text{O}_2$ (However, N expresses at least one sort chosen from nickel, Co, Mn, Si, aluminum, calcium, Cu, P, In, Sn, Mo, Nb, Y, Bi, and B.) w, vx, and z -- respectively -- the number of $0 \leq w \leq 1.2$, $0.001 \leq v < 0.02$, $0.5 \leq x < 0.85$, and $0 \leq z \leq 0.5$ -- expressing -- it is characterized by using the multiple oxide shown The ranges of w, vx, and z are $0.2 \leq w \leq 1.15$, $0.002 \leq v \leq 0.015$, $0.7 \leq x < 0.85$, and $0.01 \leq z \leq 0.15$ desirably, respectively, and the ranges of w, vx, and z are $0.2 \leq w \leq 1.05$, $0.008 \leq v \leq 0.012$, $0.75 \leq x \leq 0.82$, and $0.05 \leq z \leq 0.15$ still more desirably, respectively.

[0037] Since, as for the new positive active material of this invention, Mg exists in the position of Li, although w cannot take one or more values, the amount of Li(s) which Li tended to form by-products, such as a lithium carbonate, and a lithium oxide, a lithium hydroxide, in process of baking, consequently was calculated by the chemical analysis may take a larger value than 1 in fact. However, Li with these superfluous has only covered the surroundings of a positive active material, and is LiMeO_2 . If incorporated in structure, it did not break, but the structure where Mg exists in the position of Li is taken to the last.

[0038] the new positive active material of this invention -- general formula $\text{Li}_w\text{Mg}_v\text{Fe}_x\text{N}_z\text{O}_2$ the value of w which is shown and expresses the amount of Li(s) -- a charge state and an electric discharge state -- changing -- the range -- $0 \leq w \leq 1.2$ it is -- it is the range of $0.2 \leq w \leq 1.15$ desirably, and is the range of $0.2 \leq w \leq 1.05$ still more desirably That is, the day intercalation of Li ion happens by charge, the value of w becomes small, the intercalation of Li ion happens by electric discharge, and the value of w becomes large. The amount of Li(s) is 1.2. Since the amounts of by-products, such as a lithium carbonate generated in process of baking, and a lithium oxide, a lithium hydroxide, will increase too much if many, it reacts with the binder used in case these matter produces an electrode, and an electrode cannot be produced well. It is so good that there are few amounts of by-products in order to produce an electrode well, the value of w is 1.2 or less, and it is 1.15 or less desirably, and is 1.05 still more desirably. It is the following.

[0039] Moreover, the value of v showing the amount of Mg is $0.002 \leq v \leq 0.015$ which the range of is $0.001 \leq v < 0.02$, and is made to desire and is wound although not changed by charge and electric discharge. It is a range and is the range of $0.008 \leq v \leq 0.012$ still more desirably. When the value of v is less than 0.001, the effect of Mg is not demonstrated enough, but the cycle nature in deep charge and deep electric discharge is bad, and capacity also falls and is not desirable. Moreover, the value of v is 0.02. Since a single phase is not obtained but a phase with a low capacity appears in exceeding, capacity falls and is not desirable. The range of the value of most desirable v from which the effect of Mg can demonstrate enough and a high capacity is obtained is $0.008 \leq v \leq 0.012$.

[0040] Moreover, the range of the value of x showing the amount of Fe(s) is $0.5 \leq x < 0.85$, the range of it is $0.7 \leq x < 0.85$ desirably, and the range of it is $0.75 \leq x \leq 0.82$ still more desirably. The value of x is 0.5. When it is the following, capacity falls remarkably and is not desirable. Moreover, the value of x is 0.85. When it is above, the cycle nature in deep charge and deep electric discharge is bad, and is not desirable. A high capacity is obtained and the range of the most desirable value of x with the good cycle performance in deep charge and deep electric discharge is $0.75 \leq x \leq 0.82$.

[0041] N is at least one sort chosen from nickel, Co, Mn, Si, aluminum, calcium, Cu, P, In, Sn, Mo, Nb, Y, Bi, and B. It is at

least one sort preferably chosen from nickel, Co, Mn, Si, aluminum, calcium, Cu, Sn, P, In, and B. It is at least one sort chosen from nickel, Co, Mn, Si, aluminum, P, In, and B still more preferably, and is at least one sort most preferably chosen from Si, aluminum, P, and B. The value of z is not changed according to a charge state and an electric discharge state, but the range is $0 \leq z \leq 0.5$, and it is $0.01 \leq z \leq 0.15$ desirably. It is a range and is the range of $0.05 \leq z \leq 0.15$ still more desirably. The value of z is 0.5. When exceeding, the overvoltage at the time of charge and discharge is high, and since a single phase is not obtained but a phase with a low capacity appears, capacity falls and is not desirable. the value of most desirable z from which the effect of N can demonstrate enough and a high capacity is obtained is a range which is $0.05 \leq z \leq 0.15$

[0042] The electrolytic solution For example, propylene carbonate, a propylene carbonate derivative, ethylene carbonate, butylene carbonate, vinylene carbonate, a gamma butyrolactone, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, methylethyl carbonate, 1, 2-dimethoxyethane, 2-methyl tetrahydrofuran, a dimethyl sulfoxide, 1, 3-dioxolane, a formamide, a dimethylformamide, a dioxolane, an acetonitrile, a nitromethane, methyl formate, methyl acetate, a methyl propionate, an ethyl propionate, trialkyl phosphate, trimethoxy methane, a dioxolane derivative, Diethylether, 1, 3-propane ape ton, a sulfolane, 3-methyl-2-oxazolidine, A tetrahydrofuran, a tetrahydrofuran derivative, a dioxolane, 1, 2-diethoxy ethane, Moreover, at least one or more the non-aqueous solvents and lithium salt which were chosen from the group which consists of these halogenides etc., LiClO_4 , LiBF_4 , LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , and LiAsF_6 , LiSbF_6 and LiB_{10} -- Cl_{10} , LiAlCl_4 , LiCl , LiBr , LiI , a low-grade aliphatic carboxylic-acid lithium, and a chloro borane lithium -- [for example,] A mixed solution with at least one or more salts chosen from the group which consists of 4 phenyl lithium borate etc., Moreover, by using the gel electrolytic solution which mixed at least one or more chosen from the group which consists of these mixed solutions and polymers, for example, a polyacrylonitrile, a polyethylene oxide, a polyvinylidene fluoride, a polymethyl methacrylate, and a hexa FURORO propylene The positive electrode of this invention shows a good property.

[0043] The positive electrode of this invention shows a good property by using for a negative electrode the matter which can carry out occlusion discharge of the alkali-metal ion in reversible. By the matter which can carry out occlusion discharge in reversible, alkali-metal ion Graphite, pyrolysis graphite, a carbon fiber, vapor-growth carbonaceous material, pitch system carbonaceous material, corks system carbonaceous material, phenol system carbonaceous material, rayon system carbonaceous material, polyacrylonitrile system carbonaceous material, a needle coke, a polyacrylonitrile system carbon fiber, A glassy carbon, carbon black, At least one or more carbon material chosen from the group which consists of a carbon material which combined two or more at least one or these of the low crystallinity carbon chosen from the group which consists of conductive material, such as furfuryl alcohol system carbonaceous material and a PORIPARA phenylene, and the high crystallinity carbon, The oxide or chalcogen compound which contains periodic tables IIb and IVb and Vb group atom in these carbon material, At least one or more composite material chosen from the group which consists of material with which these amorphous materials were covered or united, The oxide containing a conductive polymer, $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_x\text{Fe}_3\text{O}_4$, Li_xWO_2 and periodic tables IIb and IVb, such as the poly acene, a PORIPARA phenylene, the poly aniline, a polyacethylene, and a disulfide compound, and Vb group atom, Chalcogen compounds and these amorphous materials are desirable.

[0044] The use of the cell of this invention in which charge and discharge are possible in reversible although not limited especially -- a notebook computer, a pen input personal computer, a pocket personal computer, a note type word processor, a pocket word processor, an Electronic Book player, a cellular phone, and a cordless phon -- a cordless handset, a pager, and a handy terminal -- A pocket copy, an electronic notebook, a calculator, a liquid crystal television, an electric shaver, a power tool, an electronic translating machine, a car telephone, a transceiver, a voice input device, memory card, a backup power supply, a tape recorder, radio, a headphone stereo cassette tape recorder, a pocket printer, a handicap cleaner, portable CD, The power supply for devices, such as a video movie and a navigation system As power supplies, such as a refrigerator, air-conditioner, television, stereo, calorifier, oven microwave oven, tableware washing machine, washing machine, oven, game machine machine, lighting device, toy, load conditioner, medical equipment, automobile, electric vehicle, golf khat, electric khat, and power storage system It can be used. Moreover, it can use also as the object for munitions besides a noncommercial use, and an object for space.

[0045] By using the positive active material of this invention, highly efficient-ization can be attained in respect of all cell properties, such as an improvement of high-capacity-izing, reinforcement, the fall of the overvoltage at the time of charge and discharge, a rate property and a self-discharge property, an elevated-temperature property, and safety. Moreover, miniaturization and lightweight-izing of a system can be attained by using the electrode of this invention, and the cell using this for various systems. In addition, the charge and discharge in a high rate become applicable to a required system.

[0046] An operation of this invention is explained concretely. Since insertion of a lithium and desorption are stratified [easy] or the zigzag layer structure, the positive active material of this invention shows the property excellent in the charge and discharge in a high current. Furthermore, the positive active material of this invention has the structure which Mg replaced in the position of Li. Since Li is univalent, if divalent Mg replaces it by the position of Li, the vacancy of Li will generate, the electron which was able to be drawn near there from O will enter, and an electron hole will be introduced into O. Since an electron can move easily using this electron hole, the positive active material of this invention has the feature in which electronic-conduction nature excelled the conventional material. These can be checked also from measurement of a hall effect and it is proved that a Hall coefficient is material with conductivity high also from about the same high value as Sj being shown.

[0047] The rate of an electronic conduction of the positive active material of this invention is 10 to 100 times large compared with the conventional positive active material, and the behavior like a metal to which the rate of an electronic conduction becomes high in low temperature is shown depending on the case.

[0048] Since the positive active material of this invention is the structure which Mg replaced by the position of Li and it exists in

Li layer, without Mg ****ing after Li ****s at the time of charge, this serves as a pillar and a big structural change or the volume change of a grid does not happen (the pillar effect). LiMeO₂ Since the electron density between O layers which have pinched Li layer of Li for Li_{0.5}MeO₂ in which one half of Me carried out amount desorption, and O layers increases with desorption of Li, it expands by the repulsive force. If Li ****s further rather than Li_{0.5}MeO₂, the direction of the tetravalent amount of Me(s) with the density of electric charge higher than the trivalent amount of Me(s) will increase, it will be drawn by Me layer and O layers, and the point will be contracted on the contrary. Stratified or LiMeO₂ with the zigzag layer structure These expansion and contraction appear greatly mainly in change of a c axis lattice constant then. Moreover, these occur at the time of the charge from which Li is desorbed, and follow a change completely contrary to this at the time of the electric discharge in which Li is inserted. If it is repeated whenever this expansion and contraction are charges and discharges, a grid will collapse and it will become a life. In the conventional positive active material, since this expansion coefficient and the contraction were high, the stress to a grid was large and the cycle life was short.

[0049] The electron density between O layers which have pinched Li layer of the electron hole introduced into O, and O layers can be reduced, and the repulsive force between O layers and O layers can be made to suppress by making Mg replace by the position of Li in the positive active material of this invention. The expansion accompanying desorption of Li is suppressed by this. Furthermore, since the electron hole introduced into O reduces the electron density of O layers, the attraction of Me layer which tetravalent Me with the high density of electric charge increased, and O layers can be made to suppress. The contraction when desorbing Li from Li_{0.5}MeO₂ is sharply suppressed by this.

[0050] In the positive active material of this invention, the change to the contraction from the expansion at the time of charge appears only in a c axis lattice constant, and change of grid volume is very small. Therefore, the stress of a grid is suppressed remarkably and a life extends sharply.

[0051] The positive active material of this invention can prevent the desorption of Li especially by moisture absorption, and mixing of Me to the position of Li, in order that the crystal structure may be stable, when Mg replaces by the position of Li. Thereby, a stable synthetic material and an electrode performance can be obtained irrespective of the height of the humidity in the handling environment at the time of baking and electrode production. Moreover, since Mg has the operation as a sintering inhibitor, it can suppress big and rough-ization of crystal grain. If big and rough crystal grain is made, since structure stress by the expansion at the time of the above-mentioned charge and contraction cannot be eased, a crack arises in crystal grain easily and a life is short. The substitution of Mg can suppress generation of such a big and rough grain.

[0052] Furthermore, since Mn, Co, and Fe cannot oxidize easily compared with nickel, they can attain reinforcement according to these pillar effects. Since Mg, Mo, Cu, aluminum, Cs, and Si have the operation which raises the electrical conductivity of a positive active material, they can reduce the overvoltage at the time of charge and discharge.

[0053] Moreover, since B, P, and Si ** ionic radius are small, the grid volume of a positive active material can be shrunk by these substitution, decay by expansion of the grid volume at the time of charge can be suppressed, and a life can be made to extend. calcium, Y, Nb, aluminum, Mg, B, and Si have low oxygen discharge ability, since they exist stably as an oxide, are excellent in an elevated-temperature property, and can improve stability. Moreover, since the substitution by Si, In, Sn, Mg, calcium, and Bi tends to produce a defect in a crystal, it can attain high capacity-ization, and also an effect is in an improvement of a rate property.

[0054]

[Embodiments of the Invention]

(Example 1 of comparison) As a raw material of positive-electrode material, they are LiOH and nickel (OH)₂.

nickel_{0.9}Co_{0.1}(OH)₂ which made Co of 10 atom % coprecipitate in inside It uses and is LiNi_{0.9}Co_{0.1}O₂. It prepared so that it might be formed, and these were mixed 15h at the room temperature in Ar atmosphere using the ball mill. After holding this 1h at 150 degrees C in oxygen atmosphere and holding 2h at 470 more degrees C, 50h was calcinated at 720 degrees C, and positive-electrode material was obtained. Rotating-target formula sample level type X diffraction equipment with an airtight chamber (RINT2000 type, Rigaku make) was used for measurement of an X diffraction. The sample was attached in the glass electrode holder in Ar glove box, and in order to avoid contact to air, the front face was worn with the Mylar film. Having set this in the airtight chamber which prepared Be aperture, and passing helium gas, the influence of the moisture in air was suppressed to the minimum, and was measured. 250mA of tube electric currents, 50kV of tube voltage, and the source of CuK alpha rays are used, and 2theta is step size 0.01deg. and measurement time 0.5sec about the range of 15 - 90deg. It measured with the step scan. In addition, in order to raise the accuracy of measurement of 2theta, before measurement, positioning of the z-axis was performed for every sample. In order to obtain a lattice constant in a high precision, the function of the lattice constant and cos2theta which were measured was approximated using the least square method, and it asked for the precise lattice constant. It is hexagonal and the positive-electrode material obtained from the measurement result of an X diffraction is alpha-NaFeO₂. It checked that it was the layer structure of type. An a-axis lattice constant, a c axis lattice constant, and grid volume are shown in drawing 1.

[0055] (Example 2 of comparison) as the raw material of positive-electrode material -- LiOH and nickel (OH)₂

nickel_{0.9}Co_{0.1}Mg_{0.01}(OH) which made Co of 10 atom %, and Mg of 1 atom % coprecipitate in inside -- two It prepared so that it might use and might become composition of LiNi_{0.89}Co_{0.1}Mg_{0.01}O₂, and these were mixed 15h at the room temperature in Ar atmosphere using the ball mill. After holding this 1h at 150 degrees C in oxygen atmosphere and holding 2h at 470 more degrees C, 50h was calcinated at 720 degrees C, and positive-electrode material was obtained. Rotating-target formula sample level type X diffraction equipment with an airtight chamber (RINT2000 type, Rigaku make) was used for measurement of an X diffraction. The sample was attached in the glass electrode holder in Ar glove box, and in order to avoid contact to air,

the front face was worn with the Mylar film. Having set this in the airtight chamber which prepared Be aperture, and passing helium gas, the influence of the moisture in air was suppressed to the minimum, and was measured. 250mA of tube electric currents, 50kV of tube voltage, and the source of CuK alpha rays are used, and 2theta is step size 0.01deg. and measurement time 0.5sec about the range of 15 - 90deg. It measured with the step scan. In addition, in order to raise the accuracy of measurement of 2theta, before measurement, positioning of the z-axis was performed for every sample. In order to obtain a lattice constant in a high precision, the function of the lattice constant and $\cos 2\theta$ which were measured was approximated using the least square method, and it asked for the precise lattice constant. It is hexagonal and the positive-electrode material obtained from the measurement result of an X diffraction is α -NaFeO 2. It checked that it was the layer structure of type. An a-axis lattice constant, a c axis lattice constant, and grid volume are shown in drawing 1. the example 1 of comparison -- comparing -- an a-axis lattice constant, a c axis lattice constant, and grid volume -- since all are large, Mg has replaced by the position of nickel

[0056] (Example 1) as the raw material of positive-electrode material -- LiOH and nickel (OH)₂ nickel_{0.9}Co_{0.1}(OH)₂ which made Co of 10 atom % coprecipitate in inside, and Mg (NO) -- three using -- LiNi_{0.9}Co_{0.1}Mg 0.01O₂ It prepared so that it might be formed, and these were mixed 15h at the room temperature in Ar atmosphere using the ball mill. After holding this 1h at 150 degrees C in oxygen atmosphere and holding 2h at 470 more degrees C, 50h was calcinated at 720 degrees C, and positive-electrode material was obtained. Rotating-target formula sample level type X diffraction equipment with an airtight chamber (RINT2000 type, Rigaku make) was used for measurement of an X diffraction. The sample was attached in the glass electrode holder in Ar glove box, and in order to avoid contact to air, the front face was worn with the Mylar film. Having set this in the airtight chamber which prepared Be aperture, and passing helium gas, the influence of the moisture in air was suppressed to the minimum, and was measured. 250mA of tube electric currents, 50kV of tube voltage, and the source of CuK alpha rays are used, and 2theta is step size 0.01deg. and measurement time 0.5sec about the range of 15 - 90deg. It measured with the step scan. In addition, in order to raise the accuracy of measurement of 2theta, before measurement, positioning of the z-axis was performed for every sample. In order to obtain a lattice constant in a high precision, the function of the lattice constant and $\cos 2\theta$ which were measured was approximated using the least square method, and it asked for the precise lattice constant. It is hexagonal and the positive-electrode material obtained from the measurement result of an X diffraction is α -NaFeO 2. It checked that it was the layer structure of type. An a-axis lattice constant, a c axis lattice constant, and grid volume are shown in drawing 1. the examples 1 and 2 of comparison -- comparing -- an a-axis lattice constant, a c axis lattice constant, and grid volume -- since all are large, Mg has replaced by the position of Li

[0057] (Example 2) as the raw material of positive-electrode material -- LiOH and nickel (OH)₂ nickel_{0.9}Co_{0.1}(OH)₂ which made Co of 10 atom % coprecipitate in inside, and Mg (SH) -- four using -- LiNi_{0.9}Co_{0.1}Mg 0.01O₂ It prepared so that it might be formed, and these were mixed 15h at the room temperature in Ar atmosphere using the ball mill. After holding this 1h at 150 degrees C in oxygen atmosphere and holding 2h at 470 more degrees C, 50h was calcinated at 720 degrees C, and positive-electrode material was obtained. Rotating-target formula sample level type X diffraction equipment with an airtight chamber (RINT2000 type, Rigaku make) was used for measurement of an X diffraction. The sample was attached in the glass electrode holder in Ar glove box, and in order to avoid contact to air, the front face was worn with the Mylar film. Having set this in the airtight chamber which prepared Be aperture, and passing helium gas, the influence of the moisture in air was suppressed to the minimum, and was measured. 250mA of tube electric currents, 50kV of tube voltage, and the source of CuK alpha rays are used, and 2theta is step size 0.01deg. and measurement time 0.5sec about the range of 15 - 90deg. It measured with the step scan. In addition, in order to raise the accuracy of measurement of 2theta, before measurement, positioning of the z-axis was performed for every sample. In order to obtain a lattice constant in a high precision, the function of the lattice constant and $\cos 2\theta$ which were measured was approximated using the least square method, and it asked for the precise lattice constant. It is hexagonal and the positive-electrode material obtained from the measurement result of an X diffraction is α -NaFeO 2. It checked that it was the layer structure of type. Since the almost same a-axis lattice constant as an example 1, a c axis lattice constant, and grid volume were obtained, Mg has replaced by the position of Li.

[0058] (Example 3 of comparison) The rate of an electronic conduction was measured in the following ways using the cell shown in drawing 2. In order to avoid the influence of the moisture in air, it was mixed as a positive active material within the dry room of 3% of humidity, polyvinylidene-fluoride powder was mixed by the weight ratio of 93:7 as the material and the binder of the examples 1 and 2 of comparison, and pressurization molding was carried out by the pressure of 4.7 ton/cm² at the shape of a disk with a diameter [of 15mm], and a thickness of 0.35mm. Pt-Pd was deposited for both sides of this disk using the ion sputtering system (E-1030 type, made in Hitachi). Ar gas ** is 0.02 - 0.04torr, the discharge current is 20mA and a charging time value is 15 minutes on one side. After removing the unnecessary vacuum evaporatio no section adhering to the side of a disk using emery paper and considering as the positive-electrode pellet 23, the Ag paste 22 is applied to both sides of a disk, and an electrolysis Cu foil with a thickness of 33 microns is further piled up as a terminal 21, and it inserts into the stainless steel plate 24 covered by the insulator layer 25 of a polyethylene film, and they are 0.5 ton/cm². The screw stop of the pressure was applied and carried out. In the polyethylene film, this was doubled, was wrapped, carried out thermocompression bonding to the laminate film 26 which covered aluminum foil by it, and airtightness was secured. Measurement temperature is the range of 50 degrees C to liquid nitrogen temperature (-196 degrees C), and it measured the 1kHz alternating current resistance after 1-hour neglect so that it might become uniform temperature to the interior of an active material. The temperature dependence of the rate of an electronic conduction is shown in drawing 3. Like a low temperature side, it is low, it sets at -40 degrees C, and the rate of an electronic conduction is 0.02 - 0.1 S/m and a low. Moreover, although rate-of-change $\Delta \sigma / \Delta T$ to the temperature T of the rate σ of an electronic conduction has not indicated in a graph, in a 50 to -196 degrees C temperature requirement, it is

positive, and is positive also in a 40 to -20 degrees C temperature requirement.

[0059] (Example 3) The rate of an electronic conduction was measured in the following ways using the cell shown in drawing 2. In order to avoid the influence of the moisture in air, it was mixed as a positive active material within the dry room of 3% of humidity, polyvinylidene-fluoride powder was mixed by the weight ratio of 93:7 as the material and the binder of an example 1, and pressurization molding was carried out by the pressure of 4.7 ton/cm² at the shape of a disk with a diameter [of 15mm], and a thickness of 0.35mm. Pt-Pd was deposited for both sides of this disk using the ion sputtering system (E-1030 type, made in Hitachi). Ar gas ** is 0.02 - 0.04torr, the discharge current is 20mA and a charging time value is 15 minutes on one side. After removing the unnecessary vacuum evaporation section adhering to the side of a disk using emery paper and considering as the positive-electrode pellet 23, the Ag paste 22 is applied to both sides of a disk, and an electrolysis Cu foil with a thickness of 33 microns is further piled up as a terminal 21, and it inserts into the stainless steel plate 24 covered by the insulator layer 25 of a polyethylene film, and they are 0.5 ton/cm². The screw stop of the pressure was applied and carried out. In the polyethylene film, this was doubled, was wrapped, carried out thermocompression bonding to the laminate film 26 which covered aluminum foil by it, and airtightness was secured. Measurement temperature is the range of 50 degrees C to liquid nitrogen temperature (-196 degrees C), and it measured the 1kHz alternating current resistance after 1-hour neglect so that it might become uniform temperature to the interior of an active material. The temperature dependence of the rate of an electronic conduction is shown in drawing 3. The rate of an electronic conduction is high and as high as a low temperature side in -40 degrees C as 1000 or more S/m. Moreover, rate-of-change $\Delta \sigma / \Delta T$ to the temperature T of the rate σ of an electronic conduction is negative in a 50 to -196 degrees C temperature requirement, and negative also in a 40 to -20 degrees C temperature requirement.

[0060] (Example 4) This, and a binder and an electric conduction agent were mixed by the weight ratio of 85:5:10 as a positive active material using the material of an example 1, and the obtained mixture was applied to the hard-ized processing aluminum foil with a thickness of 20 micrometers. In an electric conduction agent, specific surface area is 270m²/g. The artificial graphite was used. The polyvinylidene fluoride was used for the binder and it added into the mixture of a positive active material and an electric conduction agent using the solution made to dissolve PVDF in a N-methyl-2-pyrrolidone (NMP). 1.5 ton/cm² after drying the electrode after an application at 80 degrees C for 2 hours and volatilizing NMP It pressed by the pressure and dried at 120 degrees C among the vacuum for 16 hours. electrode area -- 1.0cmx1.0cm it is -- a mixture -- the range of 2.8-3.1g /of densities is [cm] 3, and the active material weight at this time is about 20mg

[0061] With the composition shown in drawing 4, the charge and discharge test installed the cell by which the screw stop was carried out from both sides with the stainless steel plate 45 in the glassware 47, and performed it. After the dew-point carried out the laminating of the cell to the order of a stainless steel plate (SUS304) 45, separator (fine **** made from polyethylene) 41, a counter electrode (Li metal) 46, separator 41, the reference pole (Li metal) 43, separator 41, a positive electrode 44, separator 41, and a stainless steel plate 45 and carried out the screw stop to it in Ar glove box -67 degrees C or less, it connected the terminal 48 and contained it in the glassware 47. Separator 41 and the positive electrode 44 fully infiltrated the electrolytic solution 42 beforehand. As the electrolytic solution 42, it is LiPF₆ by the mixed solvent of a 6 fluoride [phosphoric-acid] lithium, the ethylene carbonate of a volume ratio 1:2, and dimethyl carbonate. What was prepared so that concentration might serve as a solution which is 1M was used. It charged to a fixed capacity (50, 100, 150,200,220,250 mAh/g, 274 mAh/g) to 1g of positive active materials by the constant current of current density 0.55 mA/cm², and the electrode was taken out after the 1-hour pause, what was air-dried after washing during 10 minutes was used in 1 and 2-dimethoxyethane, and the X diffraction was measured. Change of as opposed to an a-axis lattice constant for change of a c axis lattice constant of a c axis lattice constant (c/a) is shown in drawing 5 at drawing 6.

[0062] On the other hand, the material of an example 1 was used as a positive-electrode material, and as an electric conduction agent, by making a graphite into a binder, the polyvinylidene fluoride was applied to both sides of aluminum foil with a thickness of 20micro after 30-minute kneading with weighing capacity and the **** paddle machine so that it might be set to 88:7:5 by the weight ratio.

[0063] It applied to both sides of copper foil with a thickness of 30micro using the mixture which prepared the artificial graphite as a negative-electrode material, and prepared the polyvinylidene fluoride 7% of the weight as a binder 93% of the weight. After positive/negative two poles carried out rolling molding with the press machine and carried out spot welding of the terminal, the vacuum drying of them was carried out at 150 degrees C for 5 hours. An example of the cell structure by this example is shown in drawing 7. The laminating of a positive electrode 72 and the negative electrode 73 was carried out through the separator 71 made from fine porosity polypropylene, this was wound spirally, and it inserted in the cell can 74 made from aluminum. The insulating film (insulator) 78 is installed in the upper and lower sides of the cell can 74 interior so that each electrode contacts and may not short-circuit on the cell can 74 or the lid 75 in a cell. The negative-electrode terminal 76 was welded to the cell can 74, and the positive-electrode terminal 77 was welded to the lid 75 in a cell. Moreover, a relief valve (current isolation valve) 79 is connected to the lid 75 in a cell, by internal pressure elevation of 10 or more atmospheric pressure, a relief valve (current isolation valve) 79 deforms, and both electric contact is severed. In the electrolytic solution, it is one mol. LiPF₆ What was dissolved in the mixed solution of 11. ethylene carbonate and diethyl carbonate was used, and it poured in in the cell can 74. The cell lid was attached in the cell can and the cylindrical cell of the diameter of 14mm and 1400mAh capacity with a height of 50mm was produced. a cell -- 1400mA -- 4.2V up to -- a constant current -- after charge and 4.2V 3-hour constant-potential charge -- carrying out -- 1400mA -- 2.7V up to -- the discharging charge and discharge -- several times repeat deed and 1400mA -- 4.2V up to -- as a state which charged and charged 100% of cell capacity for this, the positive electrode was taken out and the amount of Li(s) was calculated by emission spectrochemical analysis (ICP) after washing for 10 minutes in 1 and 2-dimethoxyethane Furthermore, as a state which discharged to 2.7V by 1400mA, and discharged this in 100% of cell capacity,

the positive electrode was taken out and the amount of Li(s) was calculated by emission spectrochemical analysis (ICP) after washing for 10 minutes in 1 and 2-dimethoxyethane. Thereby, when the cell operating space was checked, Li was a field from 0.87 mols (the amount X of desorption of Li 0.12 mols) to 0.19 (the amount X of desorption of Li 0.80 mols) to one mol of Me(s).

[0064] When the rate of change $(c1 \text{ max}-c1\text{min}) / c1\text{min}$ of maximum $c1\text{max}$ of a c axis lattice constant until it results [from the state which charged 100% of cell capacity] in the state where it discharged in 100% of cell capacity, and minimum value $c1\text{min}$ are calculated, the value is as smaller as 0.02 than drawing 5 . Moreover, maximum $c2\text{max}$ of the c axis lattice constant of Li0.5MeO2 It is as small as rate of change $(c2 \text{ max}-c2\text{min}) / c2\text{min}$ 0.01 with minimum value $c2\text{min}$ of the c axis lattice constant of Li0.2MeO2 . Also difference 0.1 of the maximum [as opposed to the a-axis lattice constant $a1$ of Li0.5MeO2 from drawing 6] $(c1/a1)$ max of the rate of the c axis lattice constant $c1$, and the minimum value $(c2/a2)$ min of the rate of the c axis lattice constant $c2$ to the a-axis lattice constant $a2$ of Li0.2MeO2 It is in within the limits.

[0065] (Example 4 of comparison) The material of the examples 1 and 2 of comparison was used as a positive active material, and the X diffraction as well as an example 4 was measured. Change of as opposed to an a-axis lattice constant for change of the c axis lattice constant at the time of using the material of the example 1 of comparison for drawing 8 of a c axis lattice constant (c/a) is shown in drawing 9 . Moreover, change of as opposed to an a-axis lattice constant for change of the c axis lattice constant at the time of using the material of the example 2 of comparison for drawing 10 of a c axis lattice constant (c/a) is shown in drawing 11 .

[0066] On the other hand, the material of the examples 1 and 2 of comparison was used as a positive-electrode material, and as an electric conduction agent, by making a graphite into a binder, the polyvinylidene fluoride was applied to both sides of aluminum foil with a thickness of 20micro after 30-minute kneading with weighing capacity and the **** paddle machine so that it might be set to 88:7:5 by the weight ratio.

[0067] It applied to both sides of copper foil with a thickness of 30micro using the mixture which prepared the artificial graphite as a negative-electrode material, and prepared the polyvinylidene fluoride 7% of the weight as a binder 93% of the weight. After positive/negative two poles carried out rolling molding with the press machine and carried out spot welding of the terminal, the vacuum drying of them was carried out at 150 degrees C for 5 hours. The laminating of a positive electrode 72 and the negative electrode 73 was carried out through the separator 71 made from fine porosity polypropylene like the example 4, this was wound spirally, and it inserted in the cell can 74 made from aluminum. The negative-electrode terminal 76 was welded to the cell can 74, and the positive-electrode terminal 77 was welded to the lid 75 in a cell. In the electrolytic solution, it is one mol. LiPF6 What was dissolved in the mixed solution of 11. ethylene carbonate and diethyl carbonate was used, and it poured in in the cell can 74. The cell lid was attached in the cell can and the cylindrical cell of the same diameter of 14mm as an example 4 and 1400mAh capacity with a height of 50mm was produced. a cell -- 1400mA -- 4.2V up to -- a constant current -- after charge and 4.2V 3-hour constant-potential charge -- carrying out -- 1400mA -- 2.7V up to -- the discharging charge and discharge -- several times repeat deed and 1400mA -- 4.2V up to -- as a state which charged and charged 100% of cell capacity for this, the positive electrode was taken out and the amount of Li(s) was calculated by emission spectrochemical analysis (ICP) after washing for 10 minutes in 1 and 2-dimethoxyethane furthermore, 1400mA -- 2.7V up to -- as a state which discharged and discharged this in 100% of cell capacity, the positive electrode was taken out and the amount of Li(s) was calculated by emission spectrochemical analysis (ICP) after washing for 10 minutes in 1 and 2-dimethoxyethane Thereby, Li is [as opposed to / one mol of Me(s) / when the cell operating space was checked / at the material of the example 1 of comparison] 0.89. It was a field from a mol (the amount X of desorption of Li 0.11 mols) to 0.22 (the amount X of desorption of Li 0.78 mols), and further, when Li decreased to one mol of Me(s) rather than 0.30 mols (the amount X of desorption of Li 0.70 mols), hexagonal separated into two phases. With the material of the example 2 of comparison, Li was a field from 0.90 mols (the amount X of desorption of Li 0.10 mols) to 0.23 (the amount X of desorption of Li 0.77 mols) to one mol of Me(s).

[0068] The rate of change $(c1 \text{ max}-c1\text{min}) / c1\text{min}$ of maximum $c1\text{max}$ of a c axis lattice constant until it results [from the state which charged 100% of cell capacity] in the state where it discharged in 100% of cell capacity, and minimum value $c1\text{min}$ are as larger as 0.039-0.050 than drawing 8 and drawing 10 . Moreover, it is as large as the rate of change $(c2 \text{ max}-c2\text{min}) / c2\text{min}$ 0.040-0.058 of maximum $c2\text{max}$ of the c axis lattice constant of Li0.5MeO2 , and minimum value $c2\text{min}$ of the c axis lattice constant of Li0.2MeO2 . It is as larger as the differences 0.20-0.27 of the maximum $(c1/a1)$ max of the rate of the c axis lattice constant $c1$ to the a-axis lattice constant $a1$ of Li0.5MeO2 , and the minimum value $(c2/a2)$ min of the rate of the c axis lattice constant $c2$ to the a-axis lattice constant $a2$ of Li0.2MeO2 than drawing 9 and drawing 11 .

[0069] (Example 5) The material of the composition shown in Table 8 from Table 1 as a positive-electrode material was used, and as an electric conduction agent, by making a graphite into a binder, the polyvinylidene fluoride was applied to both sides of aluminum foil with a thickness of 20micro after 30-minute kneading with weighing capacity and the **** paddle machine so that it might be set to 88:7:5 by the weight ratio.

[0070] It applied to both sides of copper foil with a thickness of 30micro using the mixture which prepared the artificial graphite as a negative-electrode material, and prepared the polyvinylidene fluoride 7% of the weight as a binder 93% of the weight. After positive/negative two poles carried out rolling molding with the press machine and carried out spot welding of the terminal, the vacuum drying of them was carried out at 150 degrees C for 5 hours. The laminating of a positive electrode 72 and the negative electrode 73 was carried out through the separator 71 made from fine porosity polypropylene like the example 4, this was wound spirally, and it inserted in the cell can 74 made from aluminum. The negative-electrode terminal 76 was welded to the cell can 74, and the positive-electrode terminal 77 was welded to the lid 75 in a cell. In the electrolytic solution, it is one mol. LiPF6 What was dissolved in the mixed solution of 11. ethylene carbonate and diethyl carbonate was used, and it poured in in the cell

can 74. The cell lid was attached in the cell can and the cylindrical cell of the same diameter of 14mm as an example 4 and 1400mAh capacity with a height of 50mm was produced. a cell -- 1400mA -- 4.2V up to -- a constant current -- after charge and 4.2V 3-hour constant-potential charge -- carrying out -- 1400mA -- 2.7V up to -- the discharging charge and discharge were repeated 5 times, and the 5th service capacity was shown in Table 1 A cycle life investigates the number of times of a cycle when reaching 70% of capacity, having used 5th service capacity as 100%, and, similarly shows it in Table 1. a rate property -- charge conditions -- being related -- 1400mA -- 4.2V up to -- a constant current -- after charge and 4.2V the 0.2C electric discharge which charges by the constant voltage for 3 hours, and discharges to 2.7V by 280mA about electric discharge conditions, and 4200mA -- 2.7V up to -- discharging 3C electric discharge -- respectively -- carrying out -- 0.2C The capacity factor in 3C electric discharge was displayed on Table 1 by %, having used capacity in electric discharge as 100%. Moreover, by overcharge examination, the rate of the cell which ignites when continuing charging by the 2800mA constant current was shown in Table 1 by %. ****(ing) -- an examination -- 1400mA -- 4.2V up to -- the rate of the cell which ignites when a cell is made to penetrate a nail for the cell which carried out constant-potential charge after charge by the constant current 4.2V for 3 hours by speed 5 mm/sec was shown in Table 1 by %

[0071]

[Table 1]

表 1

	正 極 組 成	結晶系 (mAh)	容 量	寿 命 (回)	3 C 容量/ 0.2 C 容量 (%)	過充電試験 発火率 (%)	釘刺し試験 発火率 (%)
実施例 5	$\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.19}\text{Mg}_{0.019}\text{Si}_{0.01}\text{O}_2$	層状	1440	710	83	7.2	8.5
実施例 5	$\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.19}\text{Mg}_{0.019}\text{Si}_{0.01}\text{O}_2$	層状	1520	790	91	5.1	1.3
実施例 5	$\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.19}\text{B}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$	層状	1500	810	80	4.8	7.3
実施例 5	$\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$	層状	1510	850	82	0.2	0.1
実施例 5	$\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	層状	1540	770	81	0.3	0.1
実施例 5	$\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$	層状	1510	710	85	0.1	0.4
実施例 5	$\text{Li}_{0.7}\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Mg}_{0.019}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$	層状	1390	670	79	2.7	1.9
実施例 5	$\text{Li}_{0.7}\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.2}\text{Mg}_{0.015}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$	層状	1450	680	81	1.9	2.8
実施例 5	$\text{Li}_{0.7}\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$	層状	1420	650	71	1.6	1.8
実施例 5	$\text{Li}_{0.7}\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$	層状	1400	700	79	1.0	1.1
実施例 5	$\text{Li}_{0.7}\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.19}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$	層状	1470	680	87	0.8	0.3
実施例 5	$\text{Li}_{0.7}\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.09}\text{Mg}_{0.01}\text{P}_{0.01}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$	層状	1410	720	85	8.4	5.3
実施例 5	$\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Mg}_{0.002}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_2$	層状	1400	550	74	5.2	12.3
実施例 5	$\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.25}\text{Mg}_{0.001}\text{Cu}_{0.15}\text{O}_2$	層状	1380	510	79	4.7	2.6
実施例 5	$\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_2$	層状	1410	580	84	9.5	9.2
実施例 5	$\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mg}_{0.01}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_2$	層状	1470	540	91	3.2	3.9
実施例 5	$\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.19}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_2$	層状	1430	590	79	5.9	1.5
実施例 5	$\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.09}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_2$	層状	1400	620	88	7.7	4.1
実施例 5	$\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.15}\text{Mg}_{0.01}\text{P}_{0.05}\text{O}_2$	層状	1640	660	75	0.6	0.3
実施例 5	$\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{P}_{0.1}\text{O}_2$	層状	1510	680	85	0.8	0.8
実施例 5	$\text{Li}_{0.7}\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.19}\text{Fe}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{P}_{0.01}\text{O}_2$	層状	1530	690	78	11.2	10.3
実施例 5	$\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.19}\text{Mg}_{0.01}\text{P}_{0.01}\text{O}_2$	層状	1470	670	91	4.4	2.5
実施例 5	$\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.19}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{P}_{0.01}\text{O}_2$	層状	1420	700	81	2.7	1.8
実施例 5	$\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.09}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{P}_{0.01}\text{O}_2$	層状	1520	760	89	3.4	2.3
実施例 5	$\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.09}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{Ca}_{0.01}\text{O}_2$	層状	1480	740	88	2.7	1.2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-241691

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月11日

(51) Int.Cl.⁹ 識別記号

H 0 1 M 4/58
4/02

10/40

F I

H 0 1 M 4/58
4/02

10/40

C

D

A

Z

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-354358

(22) 出願日 平成9年(1997)12月24日

(31) 優先権主張番号 特願平8-343041

(32) 優先日 平8(1996)12月24日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 井川 享子

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 鶴岡 重雄

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 吉川 正則

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(74) 代理人 弁理士 小川 勝男

最終頁に続く

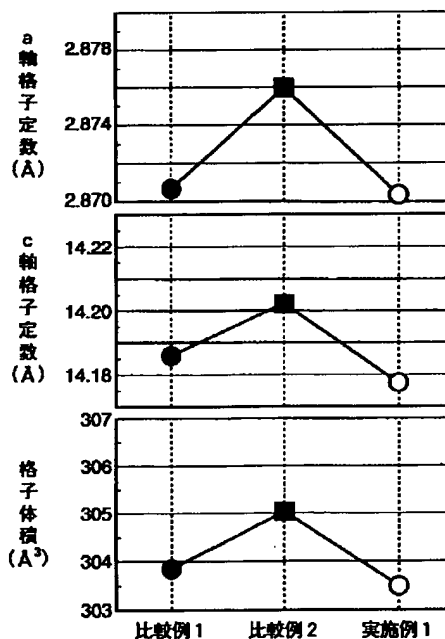
(54) 【発明の名称】 電池

(57) 【要約】

【課題】 パーソナルコンピュータや携帯電話の電源として有用な電池を提供すること。

【解決手段】 電池のうちでも、非水電解質を用いたリチウム二次電池を用いる。特に、リチウム二次電池の電池特性である容量、寿命、レート特性、または高温特性の改善を可能とする正極の材料について改良することによって目的を達成する。具体的には、L i サイトの一部を置換することである。

図 1



【特許請求の範囲】

【請求項1】負極、正極、リチウム塩を含む非水電解質からなる可逆的に複数回の充放電が可能な電池において、前記正極の活物質を構成する元素としてLi、O、Mgを必須元素とし、かつ層状、もしくはジグザグ層状のLiMeO₂構造を有し、かつMeがMn、Co、Ni、Feから選ばれた少なくとも1種を含み、かつLiMeO₂構造におけるLi位置にMgが存在することを特徴とする電池。

【請求項2】負極、正極、リチウム塩を含む非水電解質からなる可逆的に複数回の充放電が可能な電池において、前記正極の活物質を構成する元素としてLi、O、Mgを必須元素とし、かつ層状、もしくはジグザグ層状のLiMeO₂構造を有し、かつMeがMn、Co、Ni、Feから選ばれた少なくとも1種を含み、かつ正極活物質の-40℃以下における電子伝導率が1S/m以上であり、好ましくは100S/m以上であることを特徴とする電池。

【請求項3】正極活物質として、活物質の電子伝導率 σ の温度Tに対する変化率 $\delta\sigma/\delta T$ が、50℃から-196℃の温度範囲において0もしくは負であり、好ましくは40℃から-20℃の温度範囲において0もしくは負であることを特徴とする請求項2記載の電池。

【請求項4】負極、正極、リチウム塩を含む非水電解質からなる可逆的に複数回の充放電が可能な電池において、前記正極の活物質を構成する元素としてLi、O、Mgを必須元素とし、かつ層状、もしくはジグザグ層状のLiMeO₂構造を有し、かつMeがMn、Co、Ni、Feから選ばれた少なくとも1種を含み、かつ前記正極活物質は、電池容量の100%を充電した状態から、電池容量の100%を放電した状態に至るまでのc軸格子定数の最大値 c_{1max} と最小値 c_{1min} との変化率 $(c_{1max}-c_{1min})/c_{1min}$ が、0.03以下であることを特徴とする電池。

【請求項5】負極、正極、リチウム塩を含む非水電解質からなる可逆的に複数回の充放電が可能な電池において、前記正極の活物質を構成する元素としてLi、O、Mgを必須元素とし、かつ層状、もしくはジグザグ層状のLiMeO₂構造を有し、かつMeがMn、Co、Ni、Feから選ばれた少なくとも1種を含み、かつ前記正極活物質は、Li_{0.5}MeO₂のc軸格子定数の最大値 c_{2max} と、Li_{0.2}MeO₂のc軸格子定数の最小値 c_{2min} との変化率 $(c_{2max}-c_{2min})/c_{2min}$ が、0.01以下であることを特徴とする電池。

【請求項6】負極、正極、リチウム塩を含む非水電解質からなる可逆的に複数回の充放電が可能な電池において、前記正極の活物質を構成する元素としてLi、O、Mgを必須元素とし、かつ層状、もしくはジグザグ層状のLiMeO₂構造を有し、かつMeがMn、Co、Ni、Feから選ばれた少なくとも1種を含み、かつ前記

正極活物質は、Li_{0.5}MeO₂のa軸格子定数 a_1 に対するc軸格子定数 c_1 の割合の最大値 $(c_1/a_1)_{max}$ と、Li_{0.2}MeO₂のa軸格子定数 a_2 に対するc軸格子定数 c_2 の割合の最小値 $(c_2/a_2)_{min}$ との差が、0.1以内であることを特徴とする電池。

【請求項7】正極活物質として、一般式Li_wMg_vNi_xM_yN_zO₂ (但しMはMn、Co、Feから選ばれた少なくとも1種であり、NはSi、Al、Ca、Cu、P、In、Sn、Mo、Nb、Y、Bi、Bから選ばれた少なくとも1種を表わし、w、v、x、y、zはそれぞれ $0 \leq w \leq 1.2$, $0.001 \leq v \leq 0.02$, $0.5 \leq x < 0.85$, $0.05 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.2$ の数を表わし、望ましくはw、v、x、y、zはそれぞれ $0.2 \leq w \leq 1.15$, $0.002 \leq v \leq 0.015$, $0.7 \leq x < 0.85$, $0.05 \leq y \leq 0.25$, $0.01 \leq z \leq 0.15$ の範囲であり、さらに望ましくはw、v、x、y、zはそれぞれ $0.2 \leq w \leq 1.05$, $0.008 \leq v \leq 0.012$, $0.75 \leq x \leq 0.82$, $0.05 \leq y \leq 0.15$, $0.05 \leq z \leq 0.15$ の範囲)で示される複合酸化物であることを特徴とする請求項1、2記載の電池。

【請求項8】正極活物質として、一般式Li_wMg_vCo_xN_zO₂ (但し、NはNi、Mn、Fe、Si、Al、Ca、Cu、P、In、Sn、Mo、Nb、Y、Bi、Bから選ばれた少なくとも1種を表わし、w、v、x、zはそれぞれ $0 \leq w \leq 1.2$, $0.001 \leq v < 0.02$, $0.5 \leq x < 0.85$, $0 \leq z \leq 0.5$ の数を表わし、望ましくはw、v、x、zはそれぞれ $0.2 \leq w \leq 1.15$, $0.002 \leq v \leq 0.015$, $0.7 \leq x < 0.85$, $0.01 \leq z \leq 0.15$ の範囲であり、さらに望ましくはw、v、x、zはそれぞれ $0.2 \leq w \leq 1.05$, $0.008 \leq v \leq 0.012$, $0.75 \leq x \leq 0.82$, $0.05 \leq z \leq 0.15$ の範囲)で示される複合酸化物であることを特徴とする請求項1、2記載の電池。

【請求項9】正極活物質として、一般式Li_wMg_vMn_xN_zO₂ (但し、NはNi、Co、Fe、Si、Al、Ca、Cu、P、In、Sn、Mo、Nb、Y、Bi、Bから選ばれた少なくとも1種を表わし、w、v、x、zはそれぞれ $0 \leq w \leq 1.2$, $0.001 \leq v < 0.02$, $0.5 \leq x < 0.85$, $0 \leq z \leq 0.5$ の数を表わし、望ましくはw、v、x、zはそれぞれ $0.2 \leq w \leq 1.15$, $0.002 \leq v \leq 0.015$, $0.7 \leq x < 0.85$, $0.01 \leq z \leq 0.15$ の範囲であり、さらに望ましくはw、v、x、zはそれぞれ $0.2 \leq w \leq 1.05$, $0.008 \leq v \leq 0.012$, $0.75 \leq x \leq 0.82$, $0.05 \leq z \leq 0.15$ の範囲)で示される複合酸化物であることを特徴とする請求項1、2記載の電池。

【請求項10】正極活物質として、一般式Li_wMg_vFe_xN_zO₂ (但し、NはNi、Co、Mn、Si、Al、Ca、Cu、P、In、Sn、Mo、Nb、Y、B

i, Bから選ばれた少なくとも1種を表わし、w, v, x, zはそれぞれ $0 \leq w \leq 1.2$, $0.001 \leq v < 0.02$, $0.5 \leq x < 0.85$, $0 \leq z \leq 0.5$ の数を表わし、望ましくはw, v, x, zはそれぞれ $0.2 \leq w \leq 1.15$, $0.002 \leq v \leq 0.015$, $0.7 \leq x < 0.85$, $0.01 \leq z \leq 0.15$ の範囲であり、さらに望ましくはw, v, x, zはそれぞれ $0.2 \leq w \leq 1.05$, $0.008 \leq v \leq 0.012$, $0.75 \leq x \leq 0.82$, $0.05 \leq z \leq 0.15$ の範囲)で示される複合酸化物であることを特徴とする請求項1, 2記載の電池。

【請求項11】負極活物質として、グラファイト、熱分解グラファイト、炭素繊維、気相成長炭素質材料、ピッチ系炭素質材料、コークス系炭素質材料、フェノール系炭素質材料、レーヨン系炭素質材料、ポリアクリロニトリル系炭素質材料、ニードルコークス、ポリアクリロニトリル系炭素繊維、グラッシーカーボン、カーボンブラック、フルフリルアルコール系炭素質材料、ポリパラフェニレン等導電性材料からなる群より選ばれた低結晶性炭素、高結晶性炭素のうちの少なくとも一つあるいはこれらを複数個組合せた炭素材料からなる群より選ばれた少なくとも一つ以上のカーボン材料、および/または、これらカーボン材料に、周期表IIIb, IVb, Vb族原子を含む酸化物またはカルコゲン化合物、これらの非晶質材料を被覆、または融合させた材料からなる群より選ばれた少なくとも一つ以上の複合材料、および/または、ポリアセン、ポリパラフェニレン、ポリアニリン、ポリアセチレン、ジスルフィド化合物からなる群より選ばれた少なくとも一つ以上の導電性高分子材料、および/または、 $Li_xFe_2O_3$, $Li_xFe_3O_4$, Li_xWO_2 , 周期表IIIb, IVb, Vb族原子を含む酸化物、カルコゲン化合物、これらの非晶質材料からなる群より選ばれた少なくとも一つ以上の無機材料を用いる請求項1, 2に記載の電池。

【請求項12】電解液として、プロピレンカーボネート、プロピレンカーボネート誘導体、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ガンマーブチロラクトン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、1, 3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、ニトロメタン、ギサンメチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、ジエチルエーテル、1, 3-アロバンサルトン、スルホラン、3-メチル-2-オキサゾリジン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロフラン誘導体、ジオキソラン、1, 2-ジエトキシエタン、および/または、これらのハロゲン化合物からなる群より選ばれた少なくとも一つ以上の非水溶媒と、 $LiClO_4$, $LiBF_4$, Li

PF_6 , $LiCF_3SO_3$, $LiCF_3CO_2$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiB_{10}Cl_{10}$, $LiAlCl_4$, $LiCl$, $LiBr$, LiI , 低級脂肪族カルボン酸リチウム、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウムからなる群より選ばれた少なくとも一つ以上のリチウム塩との混合溶液、および/または、これらの混合溶液と、ポリアクリロニトリル、ポリエチレンオキサイド、ポリフッ化ビニリデン、ポリメタクリル酸メチル、ヘキサフロロプロピレンからなる群より選ばれた少なくとも一つ以上のポリマとを混合したゲル状電解液を用いる請求項1, 2記載の電池。

【請求項13】ノートパソコン、ペン入力パソコン、ポケットパソコン、ノート型ワープロ、ポケットワープロ、電子ブックプレーヤ、携帯電話、コードレスフォン子機、ページャ、ハンディターミナル、携帯コピー、電子手帳、電卓、液晶テレビ、電気シェーバ、電動工具、電子翻訳機、自動車電話、トランシーバ、音声入力機器、メモリカード、バックアップ電源、テープレコーダ、ラジオ、ヘッドホンステレオ、携帯プリンタ、ハンディクリーナ、ポータブルCD、ビデオムービー、ナビゲーションシステム、冷蔵庫、エアコン、テレビ、ステレオ、温水器、オープン電子レンジ、食器洗い器、洗濯機、乾燥器、ゲーム機器、照明機器、玩具、ロードコンディショナ、医療機器、自動車、電気自動車、ゴルフカート、電動カート、電力貯蔵システムに使用する請求項1, 2記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、二次電池はパソコンや携帯電話などの電源として、あるいは電気自動車や電力貯蔵用の電源として、なくてはならない重要な構成要素の一つとなっている。

【0003】携帯型コンピュータ(ペンコンピュータと呼ばれるものも含む)や携帯情報端末(Personal Digital Assistant、あるいはPersonal Intelligent Communicator、あるいはハンドヘルド・コミュニケーター)といった移動体通信(モバイル・コンピューティング)が必要とされる要求として、小型化、軽量化が挙げられる。しかし、液晶表示パネルのバックライトや描画制御によって消費される電力が高いことや、二次電池の容量が現状ではまだ不十分であることなどの点から、システムのコンパクト化、軽量化が難しい状況にある。

【0004】さらに、地球環境問題の高まりとともに排ガスや騒音を出さない電気自動車が関心を集めている。しかし、現状の電池ではエネルギー密度、出力密度が低いことから走行距離が短い、加速性が悪い、車内のスペースが狭い、車体の安定性が悪いなどの問題点が生じている。

【0005】二次電池の中でも特に非水電解液を用いたリチウム二次電池は、電圧が高く、かつ軽量で、高いエネルギー密度が期待されることから注目されている。この二次電池の正極材料は、ポリアニリン、ポリアセン、ポリパラフェニレンなどの導電性高分子や Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 Li_xFeO_2 、 V_2O_5 、 Cr_2O_5 、 MnO_2 などの遷移金属の酸化物、 TiS_2 、 MoS_2 などのカルコゲナイト化合物等が代表的である。特に特開昭55-136131号公報で開示されている Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 等の二次電池正極は

Li 金属を負極として用いた場合4V以上の起電力を有することから高エネルギー密度が期待できる。しかし、これらは現実には実際に利用しうる容量がまだ低い、あるいは寿命が短いなどの他、充放電時における過電圧、自己放電特性や高温特性などの点でまだ十分な性能とは言えない。また、過充電時に正極活物質が発熱分解し熱暴走を起こして、電池が発火、爆発するなど、安全性の面でも問題があった。

【0006】従来、正極の高容量化、長寿命化を達成するため、さまざまな活物質組成が提案されている。例えば、サイクル特性を改善するものとしては、正極活物質に化学式 Li_xMO_2 (M は Co 、 Ni 、 Fe 、 Mn のうちから選択される1種又は2種以上の元素を表す)で示されるリチウム含有複合酸化物を用いること(特開平2-306022号)、あるいは化学式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Ge}_z\text{O}_p$ (M は Co 、 Ni 、 Mn から選ばれる1種以上の遷移金属元素、 $0.9 \leq x \leq 1.3$ 、 $0.8 \leq y \leq 2.0$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.2$ 、 $2.0 \leq p \leq 4.5$)で示される複合酸化物を用いること(特開平7-29603号)が開示されている。また、サイクル特性、自己放電特性を改善するものとしては、 $\text{A}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_2$ (A はアルカリ金属から選ばれた少なくとも1種であり、 M は遷移金属であり、 N は Al 、 In 、 Sn の群から選ばれた少なくとも1種を表わし、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.85 \leq y \leq 1.00$ 、 $0.001 \leq z \leq 0.10$)で示される複合酸化物を使用することが(特開平7-176302号)、また、容量、サイクル特性を改善するものとしては、 $\text{Li}_y\text{Ni}_{(1-x)}\text{M}_x\text{O}_2$ (M は Cu 、 Zn 、 Nb 、 Mo 、 W の群から選ばれる少なくとも1種の元素、 $0 < x < 1$ 、 $0.9 \leq y \leq 1.3$)で示される複合酸化物を使用する(特開平6-283174号)ことなどが開示されている。また、サイクル特性を改善し、負荷特性を高くするものとしては、化学式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Co}_z\text{Ni}_{1-y-z}\text{O}_a$ ($0.95 \leq x \leq 1.05$ 、 $0.02 \leq z \leq 0.15$ ならば、 $0.003 < y < 0.02$ 、 $z < 0.02$ ならば、 $0.003 < y < 0.05$ 、 $a = 2$)で示される複合酸化物を用いること(特開平8-185863号)などが開示されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】正極活物質に化学式 Li_xMO_2 (M は Co 、 Ni 、 Fe 、 Mn のうちから選択

される1種又は2種以上の元素を表わす)で示されるリチウム含有複合酸化物を用いる場合、サイクル寿命は改善される。しかし、容量の面では十分な特性とは言い難い。また、電圧が低下するなどの欠点を有する。 $\text{A}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_2$ (A はアルカリ金属から選ばれた少なくとも1種であり、 M は遷移金属であり、 N は Al 、 In 、 Sn の群から選ばれた少なくとも1種を表わし、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.85 \leq y \leq 1.00$ 、 $0.001 \leq z \leq 0.10$)で示される複合酸化物を使用する場合にも同様にサイクル寿命は改善されるが、実際に充放電に利用しうる容量は低下するため高容量化には至らない。正極活物質に化学式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Ge}_z\text{O}_p$ (M は Co 、 Ni 、 Mn から選ばれる1種以上の遷移金属元素、 $0.9 \leq x \leq 1.3$ 、 $0.8 \leq y \leq 2.0$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.2$ 、 $2.0 \leq p \leq 4.5$)で示される複合酸化物を用いる場合、容量、サイクル寿命の点では改善される。しかし、過充電時の熱暴走反応を抑制することはできない。 $\text{Li}_y\text{Ni}_{(1-x)}\text{M}_x\text{O}_2$ (M は Cu 、 Zn 、 Nb 、 Mo 、 W の群から選ばれる少なくとも1種の元素、 $0 < x < 1$ 、 $0.9 \leq y \leq 1.3$)で示される複合酸化物を使用する場合や化学式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Co}_z\text{Ni}_{1-y-z}\text{O}_a$ ($0.95 \leq x \leq 1.05$ 、 $0.02 \leq z \leq 0.15$ ならば、 $0.003 < y < 0.02$ 、 $z < 0.02$ ならば、 $0.003 < y < 0.05$ 、 $a = 2$)で示される複合酸化物を用いる場合にも同様である。二次電池用正極材料の高容量化、長寿命化、充放電時における過電圧の低下、レート特性や自己放電特性、高温特性、安全性の改善のあらゆる電池特性の面で有効な改善方法が望まれる。

【0008】本発明は二次電池用正極材料のこれらの電池特性の一部又は望ましくは全部の改善を図ることを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の電池および正極は、正極活物質を構成する元素として Li 、 O 、 Mg を必須元素とし、かつ層状、もしくはジグザグ層状の LiMeO_2 構造を有し、かつ Me が Mn 、 Co 、 Ni 、 Fe から選ばれた少なくとも1種を含み、かつ LiMeO_2 構造における Li 位置に Mg が存在することを特徴とする。層状構造としては、例えば $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型で示される六方晶層状構造がある。これは $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型の酸化物イオンの立方最密充填の垂直方向に交互に陽イオンが規則配列した構造である。ジグザグ層状構造としては、斜方晶ジグザグ層状構造がある。これは立方最密充填配列中の八面体位置の半分を Me イオンが占め、 MeO_6 八面体が稜を共有して二重鎖を形成し、この二重鎖がお互いに稜を共有してジグザグに連結した二次元面からなる層状構造をいう。 Li の位置に Mg が存在するかどうかを確認する方法としては、EXAFS測定、中性子回折測定、X線回折測定、及びリートベルトやFEFFなどの解析手法によって得られる。また、 M

g^{2+} のイオン半径は Li^+ のイオン半径よりも小さく、 Mn^{3+} 、 Co^{3+} 、 Ni^{3+} 、 Fe^{3+} のイオン半径よりも大きい。そのため、 Li の位置に Mg が存在していれば、格子定数、及び格子体積は Mg が存在しない場合、あるいは Mg 量が少ない場合に比べて収縮するし、 Me の位置に Mg が存在していれば、格子定数、及び格子体積は Mg が存在しない場合、あるいは Mg 量が少ない場合に比べて膨張する。これらのことから、 Mg がどの位置に存在しているかを格子定数、及び格子体積の変化によって確認できる。

【0010】 Li 位置に Mg が存在するように合成するためには、 Li と Mg を直接合成する方法が好ましい。最も避けるべき方法としては、 Me と Mg を湿式で直接合成した Me と Mg の複合原料を作製することである。この原料を使用して合成する方法では、 Me 位置に Mg が混入しやすいため、 Li 位置に Mg を存在させることが難しくなる。

【0011】 Mg の原料としては、硝酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、蔞酸マグネシウム、酸化マグネシウム、塩化マグネシウムから選ばれた少なくとも1種を用いることが望ましい。また、マグネシウム原料とマグネシウムを除くその他のすべての原料とを最後に混合した後、焼成、及び/または粉碎、及び/または分級することによって得られる。

【0012】本発明の電池および正極は、正極活物質を構成する元素として Li 、 O 、 Mg を必須元素とし、かつ層状、もしくはジグザグ層状の $LiMeO_2$ 構造を有し、かつ Me が Mn 、 Co 、 Ni 、 Fe から選ばれた少なくとも1種を含み、かつ正極活物質の $-40^\circ C$ 以下における電子伝導率が $1 S/m$ 以上であり、好ましくは $100 S/m$ 以上であることを特徴とする。従来の正極活物質では $-40^\circ C$ 以下における電子伝導率は $0.1 S/m$ 以下と極めて小さかったのに対し、本発明の正極活物質では従来に比べて非常に大きい値を示す。

【0013】さらに、正極活物質として、活物質の電子伝導率 σ の温度に対する変化率 $\delta\sigma/\delta T$ が、 $50^\circ C$ から $-196^\circ C$ の温度範囲において0もしくは負であり、好ましくは $40^\circ C$ から $-20^\circ C$ の温度範囲において0もしくは負であることを特徴とする。従来の正極活物質では $40^\circ C$ 以上の高温側に比べて $-20^\circ C$ 以下の低温側ほど電子伝導率が低く、活物質の電子伝導率 σ の温度に対する変化率 $\delta\sigma/\delta T$ が正である、すなわち半導体的な伝導性を示したのに対し、本発明の正極活物質では $40^\circ C$ 以上の高温側に比べて $-20^\circ C$ 以下の低温側ほど電子伝導率が高い、もしくは変わらない、すなわち活物質の電子伝導率 σ の温度に対する変化率 $\delta\sigma/\delta T$ が0もしくは負であり、金属的な伝導性を示す。

【0014】また、本発明の電池および正極は、正極活物質を構成する元素として Li 、 O 、 Mg を必須元素とし、かつ層状、もしくはジグザグ層状の $LiMeO_2$ 構

造を有し、かつ Me が Mn 、 Co 、 Ni 、 Fe から選ばれた少なくとも1種を含み、かつ、電池容量の100%を充電した状態から、電池容量の100%を放電した状態に至るまでの c 軸格子定数の最大値 c_{1max} と最小値 c_{1min} との変化率 $(c_{1max}-c_{1min})/c_{1min}$ が、 0.03 以下であることを特徴とする。変化率 $(c_{1max}-c_{1min})/c_{1min}$ が、 0.03 よりも大きい場合、充放電による格子の膨張収縮のストレスが大きくなるため、粒子が崩壊してサイクル寿命が短い。

10 【0015】さらに、本発明の電池および正極は、正極活物質を構成する元素として Li 、 O 、 Mg を必須元素とし、かつ層状、もしくはジグザグ層状の $LiMeO_2$ 構造を有し、かつ Me が Mn 、 Co 、 Ni 、 Fe から選ばれた少なくとも1種を含み、かつ、 $Li_{0.5}MeO_2$ の c 軸格子定数の最大値 c_{2max} と、 $Li_{0.2}MeO_2$ の c 軸格子定数の最小値 c_{2min} との変化率 $(c_{2max}-c_{2min})/c_{2min}$ が、 0.01 以下であることを特徴とする。 $Li_{0.5}MeO_2$ では、 $LiMeO_2$ に比べて Li の存在量が少ないため、 O 層と O 層の間に斥力が働いて、 c 軸格子定数は膨張する。このとき、種類の異なる、あるいは反応性の異なる、あるいは結晶構造の異なる複数の $LiMeO_2$ 相が存在する場合には、 c 軸格子定数の中でも最大値を選択し、これを c_{2max} とする。一方、 $Li_{0.2}MeO_2$ では $Li_{0.5}MeO_2$ に比べて、イオン半径の小さい Me^{4+} がイオン半径の大きい Me^{3+} よりも多く存在するため、 c 軸格子定数は先の場合とは反対に収縮する。このときも、種類の異なる、あるいは反応性の異なる、あるいは結晶構造の異なる複数の $LiMeO_2$ 相が存在する場合には、 c 軸格子定数の中でも最小値を選択し、これを c_{2min} とする。本発明では、この2つの値から求められる変化率 $(c_{2max}-c_{2min})/c_{2min}$ が、 0.01 以下であることを特徴とする。 0.01 よりも大きい場合、充放電による格子の膨張収縮のストレスが大きくなるため、粒子の崩壊が著しく、サイクル寿命が短い。

【0016】また、本発明の電池および正極は、正極活物質を構成する元素として Li 、 O 、 Mg を必須元素とし、かつ層状、もしくはジグザグ層状の $LiMeO_2$ 構造を有し、かつ Me が Mn 、 Co 、 Ni 、 Fe から選ばれた少なくとも1種を含み、かつ、 $Li_{0.5}MeO_2$ の a 軸格子定数 a_1 に対する c 軸格子定数 c_1 の割合の最大値 $(c_1/a_1)_{max}$ と、 $Li_{0.2}MeO_2$ の a 軸格子定数 a_2 に対する c 軸格子定数 c_2 の割合の最小値 $(c_2/a_2)_{min}$ との差が、 0.1 以内であることを特徴とする。 a 軸格子定数 a に対する c 軸格子定数 c の割合、すなわち c/a の変化が小さいものほど、格子体積の変化が小さく、充放電反応の繰り返しによる結晶のストレスが抑制される。特に c/a の最大値と最小値の差が 0.1 以内であることが望ましい。 $Li_{0.5}MeO_2$ の a 軸格子定数 a_1 に対する c 軸格子定数 c_1 の割合の最大値

$(c1/a1)_{\min}$ と、 $Li_{0.2}MeO_2$ のa軸格子定数a2に対するc軸格子定数c2の割合の最小値 $(c2/a2)_{\min}$ との差が、0.1を越える場合には充放電による格子の膨張収縮のストレスが大きくなるため、粒子の崩壊が著しく、サイクル寿命が短い。

【0017】(1)本発明の電池および正極は、一般式 $Li_wMg_vNi_xM_yN_zO_2$ (但しMはMn, Co, Feから選ばれた少なくとも1種であり、NはSi, Al, Ca, Cu, P, In, Sn, Mo, Nb, Y, Bi, Bから選ばれた少なくとも1種を表わし、w, v, x, y, zはそれぞれ $0 \leq w \leq 1.2$, $0.001 \leq v \leq 0.02$, $0.5 \leq x < 0.85$, $0.05 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.2$ の値を表わす)で示される複合酸化物用いることを特徴とする。望ましくはw, v, x, y, zはそれぞれ $0.2 \leq w \leq 1.15$, $0.002 \leq v \leq 0.015$, $0.7 \leq x < 0.85$, $0.05 \leq y \leq 0.25$, $0.01 \leq z \leq 0.15$ の範囲であり、さらに望ましくはw, v, x, y, zはそれぞれ $0.2 \leq w \leq 1.05$, $0.008 \leq v \leq 0.012$, $0.75 \leq x \leq 0.82$, $0.05 \leq y \leq 0.15$, $0.05 \leq z \leq 0.15$ の範囲である。

【0018】本発明の新規な正極活性物質はLiの位置にMgが存在することから、wは1以上の値をとり得ないはずであるが、実際にはLiは焼成の過程で炭酸リチウムや酸化リチウム、水酸化リチウムなどの副生成物を形成しやすく、その結果、化学分析によって求めたLi量は1よりも大きい値をとることがある。しかし、これら過剰のLiは正極活性物質の周りを覆っているだけであり、 $LiMeO_2$ 構造内には取り込まれてはおらず、あくまで、Liの位置にMgが存在する構造をとっている。

【0019】本発明の新規な正極活性物質は一般式 $Li_wMg_vNi_xM_yN_zO_2$ で示されるものであって、層状構造を有する。結晶は充放電の過程で一部変化する場合もあるが、主として六方晶を維持し、 $\alpha-NaFeO_2$ 構造をとる。Li量を表わすwの値は充電状態、放電状態により変動し、その範囲は $0 \leq w \leq 1.2$ であり、望ましくは $0.2 \leq w \leq 1.15$ の範囲であり、さらに望ましくは $0.2 \leq w \leq 1.05$ の範囲である。即ち充電によりLiイオンのディインターカレーションが起こりwの値は小さくなり、放電によりLiイオンのインターカレーションが起こりwの値は大きくなる。Li量が1.2より多いと焼成の過程で生成する炭酸リチウムや酸化リチウム、水酸化リチウムなどの副生成物が多くなりすぎるため、これらの物質が電極を作製する際に使用する結着剤と反応して、うまく電極を作製できない。電極をうまく作製するためには、副生成物が少ないほど良く、wの値が1.2以下であり、望ましくは1.15以下であり、さらに望ましくは1.05以下である。

【0020】また、Mg量を表わすvの値は充電、放電により変動しないが、 $0.001 \leq v < 0.02$ の範囲で

あり、望ましくは $0.002 \leq v \leq 0.015$ の範囲であり、さらに望ましくは $0.008 \leq v \leq 0.012$ の範囲である。vの値が0.001未満の場合、Mgの効果が充分発揮されず、深い充電、深い放電におけるサイクル性が悪く、容量も低下し、好ましくない。また、vの値が0.02を越える場合には単一相が得られず、容量の低い相が出現するため容量が低下して好ましくない。Mgの効果が充分発揮でき、かつ高い容量が得られる最も望ましいvの値は $0.008 \leq v \leq 0.012$ の範囲である。

【0021】また、Ni量を表わすxの値は $0.5 \leq x < 0.85$ の範囲であり、望ましくは $0.7 \leq x < 0.85$ の範囲であり、さらに望ましくは $0.75 \leq x \leq 0.82$ の範囲である。xの値が0.5未満の場合、容量は著しく低下し、好ましくない。また、xの値が0.85以上の場合には深い充電、深い放電におけるサイクル性が悪く、好ましくない。高い容量が得られ、かつ深い充電、深い放電におけるサイクル性能が良好な最も望ましいxの値は $0.75 \leq x \leq 0.82$ の範囲である。

【0022】MはMn, Co, Feから選ばれた少なくとも1種で、yの値は充電状態、放電状態により変動せず、その範囲は $0.05 \leq y \leq 0.5$ であり、望ましくは $0.05 \leq y \leq 0.25$ の範囲であり、さらに望ましくは $0.05 \leq y \leq 0.15$ の範囲である。yの値が0.05未満の場合、Mの効果が充分発揮されず、深い充電、深い放電におけるサイクル性が悪く、また熱安定性も悪く安全性に劣ることから好ましくない。また、yの値が0.5を越える場合にも容量が低下して好ましくない。Mの効果が充分発揮でき、かつ高い容量が得られる最も望ましいyの値は $0.05 \leq y \leq 0.15$ の範囲である。

【0023】NはSi, Al, Ca, Cu, P, In, Sn, Mo, Nb, Y, Bi, Bから選ばれた少なくとも1種で、好ましくはSi, Al, Ca, Cu, Sn, P, In, Bから選ばれた少なくとも1種であり、さらに好ましくはSi, Al, P, In, Bから選ばれた少なくとも1種であり、最も好ましくはSi, Al, P, Bから選ばれた少なくとも1種である。zの値は充電状態、放電状態により変動せず、その範囲は $0 \leq z \leq 0.2$ であり、望ましくは $0.01 \leq z \leq 0.15$ の範囲であり、さらに望ましくは $0.05 \leq z \leq 0.15$ の範囲である。zの値が0.2を越える場合には充放電時における過電圧が高く、また、単一相が得られず、容量の低い相が出現するため容量が低下して好ましくない。Nの効果が充分発揮でき、かつ高い容量が得られる最も望ましいzの値は $0.05 \leq z \leq 0.15$ の範囲である。

【0024】(2)また、本発明の電池および正極は、一般式 $Li_wMg_vCo_xN_zO_2$ (但し、NはNi, Mn, Fe, Si, Al, Ca, Cu, P, In, Sn, Mo, Nb, Y, Bi, Bから選ばれた少なくとも1種を表わし、w, v, x, zはそれぞれ $0 \leq w \leq 1.2$, $0.$

10

20

30

40

50

11

$0.01 \leq v < 0.02$, $0.5 \leq x < 0.85$, $0 \leq z \leq 0.5$ の数を表わす)で示される複合酸化物を用いることを特徴とする。望ましくは w , v , x , z はそれぞれ $0.2 \leq w \leq 1.15$, $0.002 \leq v \leq 0.015$, $0.7 \leq x < 0.85$, $0.01 \leq z \leq 0.15$ の範囲であり、さらに望ましくは w , v , x , y , z はそれぞれ $0.2 \leq w \leq 1.05$, $0.008 \leq v \leq 0.012$, $0.75 \leq x \leq 0.82$, $0.05 \leq z \leq 0.15$ の範囲である。

【0025】本発明の新規な正極活物質は Li の位置に Mg が存在することから、 w は1以上の値をとり得ないはずであるが、実際には Li は焼成の過程で炭酸リチウムや酸化リチウム、水酸化リチウムなどの副生成物を形成しやすく、その結果、化学分析によって求めた Li 量は1よりも大きい値をとることがある。しかし、これら過剰の Li は正極活物質の周りを覆っているだけであり、 $LiMeO_2$ 構造内には取り込まれてはおらず、あくまで、 Li の位置に Mg が存在する構造をとっている。

【0026】本発明の新規な正極活物質は一般式 $Li_xMg_vCo_rN_zO_2$ で示されるものであって、層状構造を有する。結晶は充放電の過程で一部変化する場合もあるが、主として六方晶を維持し、 $\alpha-NaFeO_2$ 構造をとる。 Li 量を表わす w の値は充電状態、放電状態により変動し、その範囲は $0 \leq w \leq 1.2$ である。望ましくは $0.2 \leq w \leq 1.15$ の範囲であり、さらに望ましくは $0.2 \leq w \leq 1.05$ の範囲である。即ち充電により Li イオンのディインターカレーションが起こり w の値は小さくなり、放電により Li イオンのインターカレーションが起こり w の値は大きくなる。 Li 量が1.2よりも多いと焼成の過程で生成する炭酸リチウムや酸化リチウム、水酸化リチウムなどの副生成物量が多くなりすぎるため、これらの物質が電極を作製する際に使用する結着剤と反応して、うまく電極を作製できない。電極をうまく作製するためには、副生成物が少ないほど良く、 w の値が1.2以下であり、望ましくは1.15以下であり、さらに望ましくは1.05以下である。

【0027】また、 Mg 量を表わす v の値は充電、放電により変動しないが、 $0.001 \leq v < 0.02$ の範囲であり、望ましくは $0.002 \leq v \leq 0.015$ の範囲であり、さらに望ましくは $0.008 \leq v \leq 0.012$ の範囲である。 v の値が0.001未満の場合、 Mg の効果が充分発揮されず、深い充電、深い放電におけるサイクル性が悪く、容量も低下し、好ましくない。また、 v の値が0.02を超える場合には単一相が得られず、容量の低い相が出現するため容量が低下して好ましくない。 Mg の効果が充分発揮でき、かつ高い容量が得られる最も望ましい v の値が $0.008 \leq v \leq 0.012$ の範囲である。

【0028】また、 Co 量を表わす x の値は $0.5 \leq x < 0.85$ の範囲であり、望ましくは $0.7 \leq x < 0.8$

12

5の範囲であり、さらに望ましくは $0.75 \leq x \leq 0.82$ の範囲である。 x の値が0.5未満の場合、容量は著しく低下し、好ましくない。また、 x の値が0.85以上の場合には深い充電、深い放電におけるサイクル性が悪く、好ましくない。高い容量が得られ、かつ深い充電、深い放電におけるサイクル性能が良好な最も望ましい x の値は $0.75 \leq x \leq 0.82$ の範囲である。

【0029】 N は Ni , Mn , Fe , Si , Al , Ca , Cu , P , In , Sn , Mo , Nb , Y , Bi , B から選ばれた少なくとも1種で、好ましくは Ni , Mn , Fe , Si , Al , Ca , Cu , Sn , P , In , B から選ばれた少なくとも1種であり、さらに好ましくは Ni , Mn , Fe , Si , Al , P , In , B から選ばれた少なくとも1種であり、最も好ましくは Si , Al , P , B から選ばれた少なくとも1種である。 z の値は充電状態、放電状態により変動せず、その範囲は $0 \leq z \leq 0.5$ であり、望ましくは $0.01 \leq z \leq 0.15$ の範囲であり、さらに望ましくは $0.05 \leq z \leq 0.15$ の範囲である。 z の値が0.5を超える場合には充放電時における過電圧が高く、また、単一相が得られず、容量の低い相が出現するため容量が低下して好ましくない。 N の効果が充分発揮でき、かつ高い容量が得られる最も望ましい z の値は $0.05 \leq z \leq 0.15$ の範囲である。

【0030】(3)さらに、本発明の電池および正極は、一般式 $Li_xMg_vMn_rN_zO_2$ (但し、 N は Ni , Co , Fe , Si , Al , Ca , Cu , P , In , Sn , Mo , Nb , Y , Bi , B から選ばれた少なくとも1種を表わし、 w , v , x , z はそれぞれ $0 \leq w \leq 1.2$, $0.001 \leq v < 0.02$, $0.5 \leq x < 0.85$, $0 \leq z \leq 0.5$ の数を表わす)で示される複合酸化物を用いることを特徴とする。望ましくは w , v , x , z はそれぞれ $0.2 \leq w \leq 1.15$, $0.002 \leq v \leq 0.015$, $0.7 \leq x < 0.85$, $0.01 \leq z \leq 0.15$ の範囲であり、さらに望ましくは w , v , x , z はそれぞれ $0.2 \leq w \leq 1.05$, $0.008 \leq v \leq 0.012$, $0.75 \leq x \leq 0.82$, $0.05 \leq z \leq 0.15$ の範囲である。

【0031】本発明の新規な正極活物質は Li の位置に Mg が存在することから、 w は1以上の値をとり得ないはずであるが、実際には Li は焼成の過程で炭酸リチウムや酸化リチウム、水酸化リチウムなどの副生成物を形成しやすく、その結果、化学分析によって求めた Li 量は1よりも大きい値をとることがある。しかし、これら過剰の Li は正極活物質の周りを覆っているだけであり、 $LiMeO_2$ 構造内には取り込まれてはおらず、あくまで、 Li の位置に Mg が存在する構造をとっている。

【0032】本発明の新規な正極活物質は一般式 $Li_xMg_vMn_rN_zO_2$ で示されるものであって、 Li 量を表わす w の値は充電状態、放電状態により変動し、その範囲は $0 \leq w \leq 1.2$ であり、望ましくは $0.2 \leq w \leq$

1.15の範囲であり、さらに望ましくは $0.2 \leq w \leq 1.05$ の範囲である。即ち充電によりLiイオンのデインターカレーションが起こりwの値は小さくなり、放電によりLiイオンのインターカレーションが起こりwの値は大きくなる。Li量が1.2よりも多いと焼成の過程で生成する炭酸リチウムや酸化リチウム、水酸化リチウムなどの副生成物が多くなりすぎるため、これらの物質が電極を作製する際に使用する結着剤と反応して、うまく電極を作製できない。電極をうまく作製するためには、副生成物量が少ないほど良く、wの値が1.2以下であり、望ましくは1.15以下であり、さらに望ましくは1.05以下である。

【0033】また、Mg量を表わすvの値は充電、放電により変動しないが、 $0.001 \leq v < 0.02$ の範囲であり、望ましくは $0.002 \leq v \leq 0.015$ の範囲であり、さらに望ましくは $0.008 \leq v \leq 0.012$ の範囲である。vの値が0.001未満の場合、Mgの効果が充分発揮されず、深い充電、深い放電におけるサイクル性が悪く、容量も低下し、好ましくない。また、vの値が0.02を越える場合には単一相が得られず、容量の低い相が出現するため容量が低下して好ましくない。Mgの効果が充分発揮でき、かつ高い容量が得られる最も望ましいvの値は $0.008 \leq v \leq 0.012$ の範囲である。

【0034】また、Mn量を表わすxの値は $0.5 \leq x < 0.85$ の範囲であり、望ましくは $0.7 \leq x < 0.85$ の範囲であり、さらに望ましくは $0.75 \leq x \leq 0.82$ の範囲である。xの値が0.5未満の場合、容量は著しく低下し、好ましくない。また、xの値が0.85以上の場合には深い充電、深い放電におけるサイクル性が悪く、好ましくない。高い容量が得られ、かつ深い充電、深い放電におけるサイクル性能が良好な最も望ましいxの値は $0.75 \leq x \leq 0.82$ の範囲である。

【0035】NはNi, Co, Fe, Si, Al, Ca, Cu, P, In, Sn, Mo, Nb, Y, Bi, Bから選ばれた少なくとも1種で、好ましくはNi, Co, Fe, Si, Al, Ca, Cu, Sn, P, In, Bから選ばれた少なくとも1種であり、さらに望ましくはNi, Co, Fe, Si, Al, P, In, Bから選ばれた少なくとも1種である。zの値は充電状態、放電状態により変動せず、その範囲は $0 \leq z \leq 0.5$ であり、望ましくは $0.01 \leq z \leq 0.15$ の範囲であり、さらに望ましくは $0.05 \leq z \leq 0.15$ の範囲である。zの値が0.5を越える場合には充放電時における過電圧が高く、また、単一相が得られず、容量の低い相が出現するため容量が低下して好ましくない。Nの効果が充分発揮でき、かつ高い容量が得られる最も望ましいzの値は $0.05 \leq z \leq 0.15$ の範囲である。

【0036】(4)また、本発明の電池および正極は、

一般式 $Li_wMg_vFe_xN_zO_2$ (但し、NはNi, Co, Mn, Si, Al, Ca, Cu, P, In, Sn, Mo, Nb, Y, Bi, Bから選ばれた少なくとも1種を表わし、w, v, x, zはそれぞれ $0 \leq w \leq 1.2$, $0.001 \leq v < 0.02$, $0.5 \leq x < 0.85$, $0 \leq z \leq 0.5$ の数を表わす)で示される複合酸化物を用いることを特徴とする。望ましくはw, v, x, zはそれぞれ $0.2 \leq w \leq 1.15$, $0.002 \leq v \leq 0.015$, $0.7 \leq x < 0.85$, $0.01 \leq z \leq 0.15$ の範囲であり、さらに望ましくはw, v, x, zはそれぞれ $0.2 \leq w \leq 1.05$, $0.008 \leq v \leq 0.012$, $0.75 \leq x \leq 0.82$, $0.05 \leq z \leq 0.15$ の範囲である。

【0037】本発明の新規な正極活物質はLiの位置にMgが存在することから、wは1以上の値をとり得ないはずであるが、実際にはLiは焼成の過程で炭酸リチウムや酸化リチウム、水酸化リチウムなどの副生成物を形成しやすく、その結果、化学分析によって求めたLi量は1よりも大きい値をとることがある。しかし、これら過剰のLiは正極活物質の周りを覆っているだけであり、LiMeO₂構造内には取り込まれてはおらず、あくまで、Liの位置にMgが存在する構造をとっている。

【0038】本発明の新規な正極活物質は一般式 $Li_wMg_vFe_xN_zO_2$ で示されるものであってLi量を表わすwの値は充電状態、放電状態により変動し、その範囲は $0 \leq w \leq 1.2$ であり、望ましくは $0.2 \leq w \leq 1.15$ の範囲であり、さらに望ましくは $0.2 \leq w \leq 1.05$ の範囲である。即ち充電によりLiイオンのデインターカレーションが起こりwの値は小さくなり、放電によりLiイオンのインターカレーションが起こりwの値は大きくなる。Li量が1.2よりも多いと焼成の過程で生成する炭酸リチウムや酸化リチウム、水酸化リチウムなどの副生成物量が多くなりすぎるため、これらの物質が電極を作製する際に使用する結着剤と反応して、うまく電極を作製できない。電極をうまく作製するためには、副生成物量が少ないほど良く、wの値が1.2以下であり、望ましくは1.15以下であり、さらに望ましくは1.05以下である。

【0039】また、Mg量を表わすvの値は充電、放電により変動しないが、 $0.001 \leq v < 0.02$ の範囲であり、望ましくは $0.002 \leq v \leq 0.015$ の範囲であり、さらに望ましくは $0.008 \leq v \leq 0.012$ の範囲である。vの値が0.001未満の場合、Mgの効果が充分発揮されず、深い充電、深い放電におけるサイクル性が悪く、容量も低下し、好ましくない。また、vの値が0.02を越える場合には単一相が得られず、容量の低い相が出現するため容量が低下して好ましくない。Mgの効果が充分発揮でき、かつ高い容量が得られる最も望ましいvの値は $0.008 \leq v \leq 0.012$ の範囲である。

【0040】また、Fe量を表わすxの値は $0.5 \leq x < 0.85$ の範囲であり、望ましくは $0.7 \leq x < 0.85$ の範囲であり、さらに望ましくは $0.75 \leq x \leq 0.82$ の範囲である。xの値が0.5未満の場合、容量は著しく低下し、好ましくない。また、xの値が0.85以上の場合には深い充電、深い放電におけるサイクル性が悪く、好ましくない。高い容量が得られ、かつ深い充電、深い放電におけるサイクル性能が良好な最も望ましいxの値は $0.75 \leq x \leq 0.82$ の範囲である。

【0041】NはNi, Co, Mn, Si, Al, Ca, Cu, P, In, Sn, Mo, Nb, Y, Bi, Bから選ばれた少なくとも1種で、好ましくはNi, Co, Mn, Si, Al, Ca, Cu, Sn, P, In, Bから選ばれた少なくとも1種であり、さらに好ましくはNi, Co, Mn, Si, Al, P, In, Bから選ばれた少なくとも1種であり、最も好ましくはSi, Al, P, Bから選ばれた少なくとも1種である。zの値は充電状態、放電状態により変動せず、その範囲は $0 \leq z \leq 0.5$ であり、望ましくは $0.01 \leq z \leq 0.15$ の範囲であり、さらに望ましくは $0.05 \leq z \leq 0.15$ の範囲である。zの値が0.5を越える場合には充放電時における過電圧が高く、また、単一相が得られず、容量の低い相が出現するため容量が低下して好ましくない。Nの効果が充分発揮でき、かつ高い容量が得られる最も望ましいzの値は $0.05 \leq z \leq 0.15$ の範囲である。

【0042】電解液は、例えばアロピレンカーボネート、アロピレンカーボネート誘導体、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ガンマーブチロラクトン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、1, 3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、ニトロメタン、ギサンメチル、酢酸メチル、アロピオン酸メチル、アロピオン酸エチル、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、ジエチルエーテル、1, 3-アロバンサルトン、スルホラン、3-メチル-2-オキサゾリジン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロフラン誘導体、ジオキソラン、1, 2-ジエトキシエタン、また、これらのハロゲン化合物などからなる群より選ばれた少なくとも一つ以上の非水溶媒とリチウム塩、例えば LiClO_4 , LiBF_4 , LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiAlCl_4 , LiCl , LiBr , LiI , 低級脂肪族カルボン酸リチウム、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウムなどからなる群より選ばれた少なくとも一つ以上の塩との混合溶液、また、これらの混合溶液とポリマ、例えばポリアクリロニトリル、ポリエチレンオキサ

イド、ポリフッ化ビニリデン、ポリメタクリル酸メチル、ヘキサフロロプロピレンからなる群より選ばれた少なくとも一つ以上とを混合したゲル状電解液を用いることにより、本発明の正極は良好な特性を示す。

【0043】負極には、アルカリ金属イオンを可逆的に吸蔵放出できる物質を用いることにより、本発明の正極は良好な特性を示す。アルカリ金属イオンを可逆的に吸蔵放出できる物質では、グラフアイト、熱分解グラフアイト、炭素繊維、気相成長炭素質材料、ピッチ系炭素質材料、コークス系炭素質材料、フェノール系炭素質材料、レーヨン系炭素質材料、ポリアクリロニトリル系炭素質材料、ニードルコークス、ポリアクリロニトリル系炭素繊維、グラッシーカーボン、カーボンブラック、フルフリルアルコール系炭素質材料、ポリパラフェニレン等導電性材料からなる群より選ばれた低結晶性炭素、高結晶性炭素のうちの少なくとも一つあるいはこれらを複数個組合せた炭素材料からなる群より選ばれた少なくとも一つ以上のカーボン材料や、これらカーボン材料に、周期表IIIb, IVb, Vb族原子を含む酸化物またはカルコゲン化合物、これらの非晶質材料を被覆、または融合させた材料からなる群より選ばれた少なくとも一つ以上の複合材料、ポリアセン、ポリパラフェニレン、ポリアニリン、ポリアセチレン、ジスルフィド化合物等導電性高分子材料、 $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_x\text{Fe}_3\text{O}_4$, Li_xWO_2 , 周期表IIIb, IVb, Vb族原子を含む酸化物、カルコゲン化合物、これらの非晶質材料が好ましい。

【0044】本発明の可逆的に充放電が可能な電池の用途は、特に限定されないが、例えばノートパソコン、ペン入力パソコン、ポケットパソコン、ノート型ワープロ、ポケットワープロ、電子ブックプレーヤ、携帯電話、コードレスフォン子機、ページャ、ハンディターミナル、携帯コピー、電子手帳、電卓、液晶テレビ、電気シェーバ、電動工具、電子翻訳機、自動車電話、トランシーバ、音声入力機器、メモ리카ード、バックアップ電源、テープレコーダ、ラジオ、ヘッドホンステレオ、携帯プリンタ、ハンディクリーナ、ポータブルCD、ビデオムービー、ナビゲーションシステムなどの機器用の電源や、冷蔵庫、エアコン、テレビ、ステレオ、温水器、オーブン電子レンジ、食器洗い器、洗濯機、乾燥器、ゲーム機器、照明機器、玩具、ロードコンディショナ、医療機器、自動車、電気自動車、ゴルフカート、電動カート、電力貯蔵システムなどの電源として使用することができる。また、民生用の他、軍需用、宇宙用としても用いることができる。

【0045】本発明の正極活物質を用いることにより、高容量化、長寿命化、充放電時における過電圧の低下、レート特性や自己放電特性、高温特性、安全性の改善等のあらゆる電池特性の面で高性能化を図れる。また、本発明の電極及びこれを用いた電池を種々のシステムに使用することにより、システムのコンパクト化及び軽量化

が図れる。加えて、ハイレートでの充放電が必要なシステムへの適用が可能となる。

【0046】具体的に本発明の作用を説明する。本発明の正極活物質は、リチウムの挿入、脱離が容易な層状、もしくはジグザグ層状構造であることから、大電流での充放電に優れた特性を示す。さらに、本発明の正極活物質はLiの位置にMgが置換した構造を持っている。Liは1価であるから、2価のMgがLiの位置に置換すると、Liの空格子点が生成し、そこにOから引き寄せられた電子が入り込み、Oに正孔が導入される。この正孔を使って電子が容易に移動できることから、本発明の正極活物質は電子伝導性が従来の材料よりも優れた特徴を有する。これらは、ホール効果の測定からも確認でき、ホール係数がSi並の高い値を示すことから伝導性の高い材料であることが証明されている。

【0047】本発明の正極活物質の電子伝導率は従来の正極活物質に比べて、10～100倍も大きく、場合によっては、低温において電子伝導率が高くなる金属的な挙動を示す。

【0048】本発明の正極活物質はLiの位置にMgが置換した構造であることから、充電時にLiが脱離した後もLi層内にMgが脱離せずに存在しているため、これが柱となり大きな構造変化、もしくは格子の体積変化が起こらない(ピラー効果)。LiMeO₂はLiがMeの1/2の量脱離したLi_{0.5}MeO₂まではLi層を挟んでいるO層とO層の間の電子密度がLiの脱離とともに増加するため、その反発力によって膨張する。Li_{0.5}MeO₂よりもさらにLiが脱離すると、3価のMe量よりも電荷密度の高い4価のMe量の方が増加し、Me層とO層とが引き付けられて、先とは反対に収縮する。層状、もしくはジグザグ層状構造を持つLiMeO₂ではこれら膨張、収縮は主としてc軸格子定数の変化に大きく現われる。また、これらはLiが脱離する充電時に起き、Liが挿入される放電時にはこれとは全く逆の変化をたどる。この膨張、収縮が充放電のたびに繰り返されると格子が崩壊して寿命となる。従来の正極活物質ではこの膨張率、収縮率が高かったために、格子に対するストレスが大きく、サイクル寿命が短かった。

【0049】本発明の正極活物質ではLiの位置にMgを置換させることにより、Oに導入された正孔がLi層を挟んでいるO層とO層の間の電子密度を低下させてO層とO層との間の反発力を抑制させることができる。これによって、Liの脱離に伴う膨張が抑制される。さらに、Oに導入された正孔がO層の電子密度を低下させるため、電荷密度の高い4価のMeが増加したMe層とO層との引力を抑制させることができる。これによって、Li_{0.5}MeO₂からLiを脱離させたときの収縮が大幅に抑制される。

【0050】本発明の正極活物質では充電時における膨張から収縮への変化はc軸格子定数のみに現われ、格子

体積の変化は極めて小さい。そのため、格子のストレスが著しく抑制され、寿命が大幅に延長する。

【0051】本発明の正極活物質はLiの位置にMgが置換することによって結晶構造が安定化するために、特に吸湿によるLiの脱離や、Liの位置へのMeの混入が防止できる。これにより、焼成時や電極作製時の取扱い環境における湿度の高低にかかわらず、安定した合成材料、および電極性能を得ることができる。また、Mgは焼結防止剤としての作用があるため、結晶粒の粗大化を抑制できる。粗大な結晶粒ができると、前述の充電時における膨張、収縮による構造ストレスを緩和できないために、容易に結晶粒に亀裂が生じ、寿命が短い。Mgの置換はこうした粗大粒の生成を抑制できる。

【0052】さらに、Mn, Co, FeはNiに比べて酸化し難いため、これらのピラー効果により長寿命化が図れる。Mg, Mo, Cu, Al, Cs, Siは正極活物質の電気伝導性を高める作用があるため、充放電時における過電圧を低下させることができる。

【0053】また、B, P, Siマイオン半径が小さいため、これらの置換により正極活物質の格子体積を収縮させ、充電時の格子体積の膨張による崩壊を抑制して寿命を延長させることができる。Ca, Y, Nb, Al, Mg, B, Siは酸素放出能が低く、酸化物として安定に存在するため、高温特性に優れ、かつ安定性を改善できる。また、Si, In, Sn, Mg, Ca, Biによる置換は結晶中で欠陥を生じやすいため、高容量化を図れるほか、レート特性の改善にも効果がある。

【0054】

【発明の実施の形態】

(比較例1) 正極材料の原料として、LiOH, Ni(OH)₂中に10原子%のCoを共沈させたNi_{0.9}Co_{0.1}(OH)₂を用いて、LiNi_{0.9}Co_{0.1}O₂の組成となるように調製し、これらをAr雰囲気中でボールミルを使用して室温で15h混合した。これを酸素雰囲気中で150℃で1h保持し、さらに470℃で2h保持した後、720℃で50h焼成して正極材料を得た。X線回折の測定には気密チャンパー付の回転対陰極式試料水平型X線回折装置(RINT2000型、リガク社製)を使用した。試料をArグローブボックス中でガラスホルダーに取り付けて、空気との接触を避けるため表面をマイラフィルムで覆った。これを、Be窓を設けた気密チャンパー内にセットし、Heガスを流しながら、空気中の水分の影響を最小限に抑えて測定した。管電流250mA, 管電圧50kV, CuK α 線源を用い、2 θ が15～90deg.の範囲を、ステップ幅0.01deg., 計測時間0.5secのステップスキャンで測定した。なお、2 θ の測定精度を上げるため、各試料毎に測定前にはz軸のポジショニングを行った。高い精度で格子定数を得るため、測定された格子定数とcos² θ との関数を最小二乗法を使って近似し、精密な格子定数を求めた。X線回折の

測定結果より、得られた正極材料は六方晶で、 α -NaFeO₂ 型の層状構造であることを確認した。図1にa軸格子定数、c軸格子定数、格子体積を示す。

【0055】(比較例2) 正極材料の原料として、LiOH、Ni(OH)₂ 中に10原子%のCoと1原子%のMgを共沈させたNi_{0.9}Co_{0.1}Mg_{0.01}(OH)₂ を用いてLiNi_{0.89}Co_{0.1}Mg_{0.01}O₂の組成となるように調製し、これらをAr雰囲気中でボールミルを使用して室温で15h混合した。これを酸素雰囲気中で150℃で1h保持し、さらに470℃で2h保持した後、720℃で50h焼成して正極材料を得た。X線回折の測定には気密チャンパー付の回転対陰極式試料水平型X線回折装置(RINT2000型、リガク社製)を使用した。試料をArグローブボックス中でガラスホルダーに取り付けて、空気との接触を避けるため表面をマイラフィルムで覆った。これを、Be窓を設けた気密チャンパー内にセットし、Heガスを流しながら、空気中の水分の影響を最小限に抑えて測定した。管電流250mA、管電圧50kV、CuK α 線源を用い、2 θ が15~90deg.の範囲を、ステップ幅0.01deg.、計測時間0.5secのステップスキャンで測定した。なお、2 θ の測定精度を上げるため、各試料毎に測定前にはz軸のポジショニングを行った。高い精度で格子定数を得るため、測定された格子定数と $\cos^2\theta$ との関数を最小二乗法を使って近似し、精密な格子定数を求めた。X線回折の測定結果より、得られた正極材料は六方晶で、 α -NaFeO₂ 型の層状構造であることを確認した。図1にa軸格子定数、c軸格子定数、格子体積を示す。比較例1と比較してa軸格子定数、c軸格子定数、格子体積いずれも大きいことから、Niの位置にMgが置換している。

【0056】(実施例1) 正極材料の原料として、LiOH、Ni(OH)₂ 中に10原子%のCoを共沈させたNi_{0.9}Co_{0.1}(OH)₂、及びMg(NO)₃を用いてLiNi_{0.9}Co_{0.1}Mg_{0.01}O₂の組成となるように調製し、これらをAr雰囲気中でボールミルを使用して室温で15h混合した。これを酸素雰囲気中で150℃で1h保持し、さらに470℃で2h保持した後、720℃で50h焼成して正極材料を得た。X線回折の測定には気密チャンパー付の回転対陰極式試料水平型X線回折装置(RINT2000型、リガク社製)を使用した。試料をArグローブボックス中でガラスホルダーに取り付けて、空気との接触を避けるため表面をマイラフィルムで覆った。これを、Be窓を設けた気密チャンパー内にセットし、Heガスを流しながら、空気中の水分の影響を最小限に抑えて測定した。管電流250mA、管電圧50kV、CuK α 線源を用い、2 θ が15~90deg.の範囲を、ステップ幅0.01deg.、計測時間0.5secのステップスキャンで測定した。なお、2 θ の測定精度を上げるため、各試料毎に測定前にはz軸のポジショニングを行った。高い精度で格子定数を得るため、測定された格子定

数と $\cos^2\theta$ との関数を最小二乗法を使って近似し、精密な格子定数を求めた。X線回折の測定結果より、得られた正極材料は六方晶で、 α -NaFeO₂ 型の層状構造であることを確認した。図1にa軸格子定数、c軸格子定数、格子体積を示す。比較例1及び2と比較してa軸格子定数、c軸格子定数、格子体積いずれも大きいことから、Liの位置にMgが置換している。

【0057】(実施例2) 正極材料の原料として、LiOH、Ni(OH)₂ 中に10原子%のCoを共沈させたNi_{0.9}Co_{0.1}(OH)₂、及びMg(SH)₄を用いてLiNi_{0.9}Co_{0.1}Mg_{0.01}O₂の組成となるように調製し、これらをAr雰囲気中でボールミルを使用して室温で15h混合した。これを酸素雰囲気中で150℃で1h保持し、さらに470℃で2h保持した後、720℃で50h焼成して正極材料を得た。X線回折の測定には気密チャンパー付の回転対陰極式試料水平型X線回折装置(RINT2000型、リガク社製)を使用した。試料をArグローブボックス中でガラスホルダーに取り付けて、空気との接触を避けるため表面をマイラフィルムで覆った。これを、Be窓を設けた気密チャンパー内にセットし、Heガスを流しながら、空気中の水分の影響を最小限に抑えて測定した。管電流250mA、管電圧50kV、CuK α 線源を用い、2 θ が15~90deg.の範囲を、ステップ幅0.01deg.、計測時間0.5secのステップスキャンで測定した。なお、2 θ の測定精度を上げるため、各試料毎に測定前にはz軸のポジショニングを行った。高い精度で格子定数を得るため、測定された格子定数と $\cos^2\theta$ との関数を最小二乗法を使って近似し、精密な格子定数を求めた。X線回折の測定結果より、得られた正極材料は六方晶で、 α -NaFeO₂ 型の層状構造であることを確認した。実施例1とはほぼ同じa軸格子定数、c軸格子定数、格子体積が得られたことから、Liの位置にMgが置換している。

【0058】(比較例3) 図2に示したセルを使って以下の要領で電子伝導率を測定した。空気中の水分の影響を避けるため、湿度3%のドライルーム内で、正極活物質として比較例1及び2の材料とバインダーとしてポリフッ化ビニリデン粉末を93:7の重量比で混合し、4.7ton/cm²の圧力で直径15mm、厚み0.35mmのディスク状に加圧成型した。このディスクの両面をイオンスパッター装置(E-1030型、日立社製)を用いてPt-Pdを蒸着した。Arガス圧は0.02~0.04torrで、放電電流は20mA、放電時間は片面で15分である。ディスクの側面に付着した不要な蒸着部をエメリー紙を用いて取り除いて、正極ベレット23とした後、ディスクの両面にAgペースト22を塗布し、さらに端子21として厚さ33ミクロンの電解Cu箔を重ね合わせ、ポリエチレンフィルムの絶縁膜25で覆ったステンレス鋼板24に挟んで0.5ton/cm²の圧力を加えてネジ止めた。これをポリエチレン膜でアルミ箔を被

21

覆したラミネートフィルム26に二重にして包み、熱圧着して気密性を確保した。測定温度は50℃から液体窒素温度(-196℃)の範囲であり、活物質内部まで均一温度となるように1時間放置後の1kHzの交流抵抗を測定した。図3に電子伝導率の温度依存性を示す。電子伝導率は低温側ほど低く、-40℃においては0.02~0.1 S/mと低い。また、電子伝導率 σ の温度Tに対する変化率 $\delta\sigma/\delta T$ が、グラフには記載していないが、50℃から-196℃の温度範囲において正であり、40℃から-20℃の温度範囲においても正である。

【0059】(実施例3) 図2に示したセルを使って以下の要領で電子伝導率を測定した。空気中の水分の影響を避けるため、湿度3%のドライルーム内で、正極活物質として実施例1の材料とバインダーとしてポリフッ化ビニリデン粉末を93:7の重量比で混合し、4.7ton/cm²の圧力で直径15mm、厚み0.35mmのディスク状に加圧成型した。このディスクの両面をイオンスプッター装置(E-1030型、日立社製)を用いてPt-Pdを蒸着した。Arガス圧は0.02~0.04 torrで、放電電流は20mA、放電時間は片面で15分である。ディスクの側面に付着した不要な蒸着部をエメリー紙を用いて取り除いて、正極ペレット23とした後、ディスクの両面にAgペースト22を塗布し、さらに端子21として厚さ33ミクロンの電解Cu箔を重ね合わせ、ポリエチレンフィルムの絶縁膜25で覆ったステンレス鋼板24に挟んで0.5ton/cm²の圧力を加えてネジ止めた。これをポリエチレン膜でアルミ箔を被覆したラミネートフィルム26に二重にして包み、熱圧着して気密性を確保した。測定温度は50℃から液体窒素温度(-196℃)の範囲であり、活物質内部まで均一温度となるように1時間放置後の1kHzの交流抵抗を測定した。図3に電子伝導率の温度依存性を示す。電子伝導率は低温側ほど高く、-40℃においては1000 S/m以上と高い。また、電子伝導率 σ の温度Tに対する変化率 $\delta\sigma/\delta T$ が、50℃から-196℃の温度範囲において負であり、40℃から-20℃の温度範囲においても負である。

【0060】(実施例4) 正極活物質として実施例1の材料を使用しこれと、バインダー、及び導電剤を85:5:10の重量比で混合し、得られた合剤を厚さ20μmの硬質化処理アルミニウム箔に塗布した。導電剤には比表面積が270m²/gの人造黒鉛を用いた。バインダーにはポリフッ化ビニリデンを使用し、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)にPVDFを溶解させた溶液を用いて正極活物質と導電剤の混合物に添加した。塗布後の電極を、80℃で2時間乾燥してNMPを揮発させた後、1.5ton/cm²の圧力でプレスし、真空中120℃で16時間乾燥した。電極面積は1.0cm×1.0cmで、合剤密度は2.8~3.1 g/cm³の範囲であり、こ

22

の時の活物質重量は約20mgである。

【0061】充放電試験は図4に示した構成でステンレス鋼板45により両面からネジ止めされたセルをガラス容器47に設置して行った。セルは、露点が-67℃以下のArグローブボックス中で、ステンレス鋼板(SUS304)45、セパレータ(ポリエチレン製微孔膜)41、対極(Li金属)46、セパレータ41、参照極(Li金属)43、セパレータ41、正極44、セパレータ41、ステンレス鋼板45の順に積層し、ネジ止めた後、端子48を接続してガラス容器47内に収納した。セパレータ41と正極44は予め電解液42を十分に含浸させた。電解液42としては、六フッ化リン酸リチウムと体積比1:2のエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒によって、LiPF₆の濃度が1Mの溶液となるように調製したものを使用した。電流密度0.55mA/cm²の定電流で正極活物質1gに対して一定の容量(50, 100, 150, 200, 220, 250mAh/g, 274mAh/g)まで充電し、1時間休止後、電極を取り出して、1, 2-ジメトキシエタン中で10分間洗浄後、風乾したものを使用して、X線回折を測定した。図5にc軸格子定数の変化を、図6にa軸格子定数に対するc軸格子定数(c/a)の変化を示す。

【0062】一方、正極材料として実施例1の材料を使用し、導電剤として黒鉛を結着剤としてポリフッ化ビニリデンを重量比で88:7:5となるように秤量、らいかい機で30分混練後、厚さ20μmのアルミ箔の両面に塗布した。

【0063】負極材料として人造黒鉛を93重量%、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを7重量%調製した合剤を用い、厚さ30μmの銅箔の両面に塗布した。正負両極はプレス機で圧延成型し、端子をスポット溶接した後150℃で5時間真空乾燥した。図7に本実施例による電池構造の一例を示す。微多孔性ポリプロピレン製セパレータ71を介して正極72と負極73を積層し、これを渦巻状に捲回し、アルミ製の電池缶74に挿入した。電池缶74内部の上下にはそれぞれの電極が電池缶74あるいは電池内蓋75に接触してショートすることがないように絶縁性のフィルム(インシュレータ)78を設置してある。負極端子76は電池缶74に、正極端子77は電池内蓋75に溶接した。また、電池内蓋75には安全弁(電流遮断弁)79が接続され、10気圧以上の内圧上昇によって安全弁(電流遮断弁)79が変形し両者の電氣的接触が断たれるようになっている。電解液には1molのLiPF₆を1リットルのエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶液に溶解したものを使用し、電池缶74内に注液した。電池蓋を電池缶に取り付けて直径14mm、高さ50mmの1400mAh容量の円筒型電池を作製した。電池は1400mAで4.2Vまで定電流で充電後、4.2Vで3時間定電圧充

電し、1400mAで2.7Vまで放電する充放電を数回繰り返して、1400mAで4.2Vまで充電し、これを電池容量の100%を充電した状態として、正極を取り出して1, 2-ジメトキシエタン中で10分間洗浄後、発光分光分析法(ICP)によりLi量を求めた。さらに、1400mAで2.7Vまで放電し、これを電池容量の100%を放電した状態として、正極を取り出して1, 2-ジメトキシエタン中で10分間洗浄後、発光分光分析法(ICP)によりLi量を求めた。これにより、電池作動領域を確認したところ、LiがMe1モルに対して0.87モル(Liの脱離量Xでは0.12モル)から0.19(Liの脱離量Xでは0.80モル)までの領域であった。

【0064】図5より、電池容量の100%を充電した状態から、電池容量の100%を放電した状態に至るまでのc軸格子定数の最大値 c_{1max} と最小値 c_{1min} との変化率 $(c_{1max} - c_{1min}) / c_{1min}$ を求めると、その値は0.02と小さい。また、 $Li_{0.5}MeO_2$ のc軸格子定数の最大値 c_{2max} と、 $Li_{0.2}MeO_2$ のc軸格子定数の最小値 c_{2min} との変化率 $(c_{2max} - c_{2min}) / c_{2min}$ も0.01と小さい。図6より、 $Li_{0.5}MeO_2$ のa軸格子定数a1に対するc軸格子定数c1の割合の最大値 $(c1/a1)_{max}$ と、 $Li_{0.2}MeO_2$ のa軸格子定数a2に対するc軸格子定数c2の割合の最小値 $(c2/a2)_{min}$ との差も0.1の範囲内にある。

【0065】(比較例4)正極活物質として比較例1及び2の材料を使用し、実施例4と同様にしてX線回折を測定した。図8に比較例1の材料を使用した場合のc軸格子定数の変化を、図9にa軸格子定数に対するc軸格子定数 (c/a) の変化を示す。また、図10に比較例2の材料を使用した場合のc軸格子定数の変化を、図11にa軸格子定数に対するc軸格子定数 (c/a) の変化を示す。

【0066】一方、正極材料として比較例1及び2の材料を使用し、導電剤として黒鉛を結着剤としてポリフッ化ビニリデンを重量比で88:7:5となるように秤量、らいかい機で30分混練後、厚さ20μmのアルミ箔の両面に塗布した。

【0067】負極材料として人造黒鉛を93重量%、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを7重量%調製した合剤を用い、厚さ30μmの銅箔の両面に塗布した。正負両極はプレス機で圧延成型し、端子をスポット溶接した後150℃で5時間真空乾燥した。実施例4と同様にして微多孔性ポリプロピレン製セパレータ71を介して正極72と負極73を積層し、これを渦巻状に捲回し、アルミ製の電池缶74に挿入した。負極端子76は電池缶74に正極端子77は電池内蓋75に溶接した。電解液には1molの $LiPF_6$ を1リットルのエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶液に溶解したものを使用し、電池缶74内に注液した。電池蓋を電池缶に

取り付け実施例4と同様の直径14mm、高さ50mmの1400mAh容量の円筒型電池を作製した。電池は1400mAで4.2Vまで定電流で充電後、4.2Vで3時間定電圧充電し、1400mAで2.7Vまで放電する充放電を数回繰り返して、1400mAで4.2Vまで充電し、これを電池容量の100%を充電した状態として、正極を取り出して1, 2-ジメトキシエタン中で10分間洗浄後、発光分光分析法(ICP)によりLi量を求めた。さらに、1400mAで2.7Vまで放電し、これを電池容量の100%を放電した状態として、正極を取り出して1, 2-ジメトキシエタン中で10分間洗浄後、発光分光分析法(ICP)によりLi量を求めた。これにより、電池作動領域を確認したところ、比較例1の材料ではLiがMe1モルに対して0.89モル(Liの脱離量Xでは0.11モル)から0.22(Liの脱離量Xでは0.78モル)までの領域であり、さらに、LiがMe1モルに対して0.30モル(Liの脱離量Xでは0.70モル)よりも減少すると六方晶が2相に分離した。比較例2の材料ではLiがMe1モルに対して0.90モル(Liの脱離量Xでは0.10モル)から0.23(Liの脱離量Xでは0.77モル)までの領域であった。

【0068】図8及び図10より、電池容量の100%を充電した状態から、電池容量の100%を放電した状態に至るまでのc軸格子定数の最大値 c_{1max} と最小値 c_{1min} との変化率 $(c_{1max} - c_{1min}) / c_{1min}$ が、0.039~0.050と大きい。また、 $Li_{0.5}MeO_2$ のc軸格子定数の最大値 c_{2max} と、 $Li_{0.2}MeO_2$ のc軸格子定数の最小値 c_{2min} との変化率 $(c_{2max} - c_{2min}) / c_{2min}$ も0.040~0.058と大きい。図9及び図11より、 $Li_{0.5}MeO_2$ のa軸格子定数a1に対するc軸格子定数c1の割合の最大値 $(c1/a1)_{max}$ と、 $Li_{0.2}MeO_2$ のa軸格子定数a2に対するc軸格子定数c2の割合の最小値 $(c2/a2)_{min}$ との差も0.20~0.27と大きい。

【0069】(実施例5)正極材料として表1から表8に示した組成の材料を使用し、導電剤として黒鉛を結着剤としてポリフッ化ビニリデンを重量比で88:7:5となるように秤量、らいかい機で30分混練後、厚さ20μmのアルミ箔の両面に塗布した。

【0070】負極材料として人造黒鉛を93重量%、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを7重量%調製した合剤を用い、厚さ30μmの銅箔の両面に塗布した。正負両極はプレス機で圧延成型し、端子をスポット溶接した後150℃で5時間真空乾燥した。実施例4と同様にして微多孔性ポリプロピレン製セパレータ71を介して正極72と負極73を積層し、これを渦巻状に捲回し、アルミ製の電池缶74に挿入した。負極端子76は電池缶74に、正極端子77は電池内蓋75に溶接した。電解液には1molの $LiPF_6$ を1リットルのエチレンカーボ

ネートとジエチルカーボネートの混合溶液に溶解したものを使用し、電池缶74内に注液した。電池蓋を電池缶に取り付けて実施例4と同様の直径14mm、高さ50mmの1400mAh容量の円筒型電池を作製した。電池は1400mAで4.2Vまで定電流で充電後、4.2Vで3時間定電圧充電し、1400mAで2.7Vまで放電する充放電を5回繰り返し、5回目の放電容量を表1に示した。サイクル寿命は5回目の放電容量を100%として70%の容量に達した時のサイクル回数を調べたものであり、同じく表1に示す。レート特性では充電条件に関しては1400mAで4.2Vまで定電流で充電後、4.2Vで3時間定電圧で充電し、放電条件に関しては*

*280mAで2.7Vまで放電する0.2C放電と4200mAで2.7Vまで放電する3C放電をそれぞれ行い、0.2C放電における容量を100%として3C放電における容量比を%で表1に表示した。また、過充電試験では、2800mAの定電流で充電しつづけた場合に発火する電池の割合を%で表1に示した。釘刺し試験では1400mAで4.2Vまで定電流で充電後、4.2Vで3時間定電圧充電した電池を速さ5mm/secで釘を電池に貫通させた場合に発火する電池の割合を%で表1に示した。

【0071】

【表1】

表 1

	正 極 組 成	結晶系 (nm)	容 量	寿 命 (回)	3C容量/ 0.2C容量 (%)	過充電試験 発火率 (%)	釘刺し試験 発火率 (%)
実施例5	$\text{Li}_w\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.18}\text{Mg}_{0.018}\text{Si}_{0.01}\text{O}_2$	層状	1440	710	83	7.2	8.5
実施例5	$\text{Li}_w\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.18}\text{Mg}_{0.018}\text{Si}_{0.01}\text{O}_2$	層状	1520	790	91	5.1	1.3
実施例5	$\text{Li}_w\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.18}\text{B}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$	層状	1500	810	80	4.8	7.3
実施例5	$\text{Li}_w\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$	層状	1510	850	82	0.2	0.1
実施例5	$\text{Li}_w\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.18}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	層状	1540	770	81	0.3	0.1
実施例5	$\text{Li}_w\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.18}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$	層状	1510	710	85	0.1	0.4
実施例5	$\text{Li}_w\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Mg}_{0.018}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$	層状	1390	670	79	2.7	1.8
実施例5	$\text{Li}_w\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.2}\text{Mg}_{0.018}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$	層状	1450	680	81	1.9	2.8
実施例5	$\text{Li}_w\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$	層状	1420	650	71	1.6	1.8
実施例5	$\text{Li}_w\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$	層状	1400	700	79	1.0	1.1
実施例5	$\text{Li}_w\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.18}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$	層状	1470	680	87	0.8	0.3
実施例5	$\text{Li}_w\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.08}\text{Mg}_{0.01}\text{P}_{0.01}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$	層状	1410	720	85	8.4	5.3
実施例5	$\text{Li}_w\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Mg}_{0.002}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_2$	層状	1400	550	74	5.2	12.3
実施例5	$\text{Li}_w\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Mg}_{0.001}\text{Cu}_{0.18}\text{O}_2$	層状	1380	510	79	4.7	2.6
実施例5	$\text{Li}_w\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_2$	層状	1410	580	84	9.5	9.2
実施例5	$\text{Li}_w\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Mg}_{0.01}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_2$	層状	1470	540	91	3.2	3.9
実施例5	$\text{Li}_w\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.18}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_2$	層状	1430	590	79	5.9	1.5
実施例5	$\text{Li}_w\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.08}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_2$	層状	1400	820	88	7.7	4.1
実施例5	$\text{Li}_w\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.18}\text{Mg}_{0.01}\text{P}_{0.05}\text{O}_2$	層状	1840	660	75	0.6	0.3
実施例5	$\text{Li}_w\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{P}_{0.1}\text{O}_2$	層状	1610	680	85	0.6	0.8
実施例5	$\text{Li}_w\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.18}\text{Fe}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{P}_{0.01}\text{O}_2$	層状	1530	690	78	11.2	10.3
実施例5	$\text{Li}_w\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.18}\text{Mg}_{0.01}\text{P}_{0.01}\text{O}_2$	層状	1470	670	81	4.4	2.5
実施例5	$\text{Li}_w\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.18}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{P}_{0.01}\text{O}_2$	層状	1420	700	81	2.7	1.8
実施例5	$\text{Li}_w\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.08}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{P}_{0.01}\text{O}_2$	層状	1520	760	89	3.4	2.3
実施例5	$\text{Li}_w\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.08}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{Ca}_{0.01}\text{O}_2$	層状	1480	740	88	2.7	1.2

	正 極 組 成	結晶系 (nAh)	容 量	寿命(回)	3C容量/ 0.2C容量(%)	過充電試験 発火率(%)	釘刺し試験 発火率(%)
実施例 5	$\text{Li}_w\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.08}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{In}_{0.01}\text{O}_2$	層状	1400	780	75	8.5	5.3
実施例 5	$\text{Li}_w\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Mg}_{0.010}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_2$	層状	1360	730	68	7.8	5.0
実施例 5	$\text{Li}_w\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.2}\text{Mg}_{0.01}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_2$	層状	1440	890	71	5.1	2.0
実施例 5	$\text{Li}_w\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_2$	層状	1410	640	81	9.5	8.8
実施例 5	$\text{Li}_w\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_2$	層状	1480	800	76	5.5	3.5
実施例 5	$\text{Li}_w\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Mg}_{0.018}\text{In}_{0.1}\text{O}_2$	層状	1570	750	89	7.8	15.0
実施例 5	$\text{Li}_w\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.2}\text{Mg}_{0.012}\text{In}_{0.1}\text{O}_2$	層状	1540	650	85	6.1	2.0
実施例 5	$\text{Li}_w\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{In}_{0.1}\text{O}_2$	層状	1510	740	84	8.5	8.8
実施例 5	$\text{Li}_w\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{In}_{0.1}\text{O}_2$	層状	1580	770	86	0.5	0.5
実施例 5	$\text{Li}_w\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.08}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{In}_{0.1}\text{O}_2$	層状	1560	780	87	0.9	0.8
実施例 5	$\text{Li}_w\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.08}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{In}_{0.1}\text{O}_2$	層状	1470	740	85	6.2	2.1
実施例 5	$\text{Li}_w\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.04}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$	層状	1590	880	77	4.6	4.1
実施例 5	$\text{Li}_w\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.08}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_2$	層状	1540	820	85	1.3	0.3
実施例 5	$\text{Li}_w\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.08}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{Y}_{0.01}\text{O}_2$	層状	1470	620	91	2.5	4.1
実施例 5	$\text{Li}_w\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.08}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{Bi}_{0.01}\text{O}_2$	層状	1510	600	89	7.7	5.0
実施例 5	$\text{Li}_w\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.08}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{Al}_{0.1}\text{Si}_{0.001}\text{O}_2$	層状	1490	880	90	10.8	2.8
実施例 5	$\text{Li}_w\text{Ni}_{0.78}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.08}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{Al}_{0.1}\text{Si}_{0.001}\text{Sn}_{0.001}\text{O}_2$	層状	1520	810	81	4.2	13.3
実施例 5	$\text{Li}_w\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$	層状	1400	410	49	9.8	4.2
実施例 5	$\text{Li}_w\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_2$	層状	1280	360	80	18.2	12.8
実施例 5	$\text{Li}_w\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	層状	1510	380	27	86.8	68.2
実施例 5	$\text{Li}_w\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Ge}_{0.1}\text{O}_2$	層状	1340	460	43	75.1	36.0
実施例 5	$\text{Li}_w\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$	層状	1290	480	36	85.4	45.0
実施例 5	$\text{Li}_w\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{In}_{0.1}\text{O}_2$	層状	1340	410	76	8.2	5.3

表 3

	正 極 組 成	結晶系 (mkk)	容 量	壽命(回)	3C容量/ 0.2C容量(%)	過充電試験 発火率(%)	釘刺し試験 発火率(%)
実施例 5	$\text{Li}_{1.0}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{Si}_{0.01}\text{O}_2$	層状	1450	490	81	9.2	2.5
実施例 5	$\text{Li}_{1.0}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{Si}_{0.01}\text{O}_2$	層状	1420	590	94	8.1	6.3
実施例 5	$\text{Li}_{1.0}\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{B}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$	層状	1430	510	87	10.8	6.3
実施例 5	$\text{Li}_{1.0}\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	層状	1560	650	88	0.2	0.2
実施例 5	$\text{Li}_{1.0}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	層状	1540	670	85	0.8	0.8
実施例 5	$\text{Li}_{1.0}\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	層状	1510	610	82	0.1	0.4
実施例 5	$\text{Li}_{1.0}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	層状	1490	770	73	2.7	9.9
実施例 5	$\text{Li}_{1.0}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.2}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	層状	1450	780	86	1.7	7.8
実施例 5	$\text{Li}_{1.0}\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	層状	1520	750	76	1.5	5.8
実施例 5	$\text{Li}_{1.0}\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	層状	1400	600	86	1.5	2.1
実施例 5	$\text{Li}_{1.0}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	層状	1470	580	89	5.8	6.3
実施例 5	$\text{Li}_{1.0}\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	層状	1610	620	83	6.4	4.3
実施例 5	$\text{Li}_{1.0}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Mg}_{0.01}\text{Cu}_{0.02}\text{O}_2$	層状	1450	650	79	7.2	15.3
実施例 5	$\text{Li}_{1.0}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Mg}_{0.01}\text{Cu}_{0.02}\text{O}_2$	層状	1480	610	77	3.7	8.6
実施例 5	$\text{Li}_{1.0}\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{Cu}_{0.02}\text{O}_2$	層状	1450	680	88	2.5	6.2
実施例 5	$\text{Li}_{1.0}\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{Cu}_{0.02}\text{O}_2$	層状	1480	640	89	5.2	7.9
実施例 5	$\text{Li}_{1.0}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{Cu}_{0.02}\text{O}_2$	層状	1490	690	74	6.9	4.5
実施例 5	$\text{Li}_{1.0}\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{Cu}_{0.02}\text{O}_2$	層状	1460	720	85	7.8	5.1
実施例 5	$\text{Li}_{1.0}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{P}_{0.01}\text{O}_2$	層状	1450	760	76	9.5	6.3
実施例 5	$\text{Li}_{1.0}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{P}_{0.01}\text{O}_2$	層状	1590	780	81	0.2	0.6
実施例 5	$\text{Li}_{1.0}\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{P}_{0.01}\text{O}_2$	層状	1580	690	82	0.1	0.3
実施例 5	$\text{Li}_{1.0}\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{P}_{0.01}\text{O}_2$	層状	1490	650	96	9.0	5.5
実施例 5	$\text{Li}_{1.0}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{P}_{0.01}\text{O}_2$	層状	1520	750	81	8.9	5.8
実施例 5	$\text{Li}_{1.0}\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{P}_{0.01}\text{O}_2$	層状	1490	560	86	7.6	7.3
実施例 5	$\text{Li}_{1.0}\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{Ca}_{0.01}\text{O}_2$	層状	1580	540	83	7.3	9.2

[0074]

* * 【表4】

表 4

	正 型 組 成	結晶系 (mAh)	容 量	寿命(回)	3C容量/ 0.2C容量(%)	過充電試験 発火率(%)	釘刺し試験 発火率(%)
実施例 5	$\text{Li}_{0.8}\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.08}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{In}_{0.01}\text{O}_2$	層状	1500	550	78	18.8	10.3
実施例 5	$\text{Li}_{0.7}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Mg}_{0.01}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_2$	層状	1580	580	79	11.8	15.8
実施例 5	$\text{Li}_{0.7}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.2}\text{Mg}_{0.01}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_2$	層状	1540	650	81	8.1	12.0
実施例 5	$\text{Li}_{0.7}\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_2$	層状	1510	670	81	5.5	18.8
実施例 5	$\text{Li}_{0.7}\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.2}\text{Mg}_{0.01}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_2$	層状	1680	820	86	9.5	13.5
実施例 5	$\text{Li}_{0.7}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Mg}_{0.01}\text{In}_{0.1}\text{O}_2$	層状	1670	660	89	4.8	15.2
実施例 5	$\text{Li}_{0.7}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.2}\text{Mg}_{0.01}\text{In}_{0.1}\text{O}_2$	層状	1640	720	75	3.1	2.5
実施例 5	$\text{Li}_{0.7}\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{In}_{0.1}\text{O}_2$	層状	1610	640	74	9.5	8.9
実施例 5	$\text{Li}_{0.7}\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.2}\text{Mg}_{0.01}\text{In}_{0.1}\text{O}_2$	層状	1880	870	76	7.5	3.7
実施例 5	$\text{Li}_{0.7}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.2}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{In}_{0.1}\text{O}_2$	層状	1660	580	87	4.9	5.6
実施例 5	$\text{Li}_{0.7}\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.08}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{In}_{0.1}\text{O}_2$	層状	1670	540	85	3.2	6.1
実施例 5	$\text{Li}_{0.8}\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.08}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{In}_{0.1}\text{O}_2$	層状	1690	580	91	6.7	9.1
実施例 5	$\text{Li}_{0.8}\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.08}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_2$	層状	1640	580	90	9.5	7.3
実施例 5	$\text{Li}_{0.8}\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.08}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{Y}_{0.01}\text{O}_2$	層状	1570	520	88	8.7	5.1
実施例 5	$\text{Li}_{0.8}\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.08}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{Bi}_{0.01}\text{O}_2$	層状	1610	660	87	1.1	1.0
実施例 5	$\text{Li}_{0.7}\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.08}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{Al}_{0.1}\text{Si}_{0.001}\text{O}_2$	層状	1690	800	81	11.0	6.8
実施例 5	$\text{Li}_{0.8}\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.08}\text{Mn}_{0.08}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{Al}_{0.08}\text{Si}_{0.001}\text{Sn}_{0.001}\text{O}_2$	層状	1620	610	86	8.2	9.3
比較例 5	$\text{Li}_{0.8}\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$	層状	1390	210	59	19.8	16.2
比較例 5	$\text{Li}_{0.7}\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_2$	層状	1200	180	70	23.2	72.8
比較例 5	$\text{Li}_{0.8}\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	層状	1410	180	57	56.8	58.2
比較例 5	$\text{Li}_{0.7}\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Ga}_{0.1}\text{O}_2$	層状	1240	360	71	35.1	16.0
比較例 5	$\text{Li}_{0.7}\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	層状	1190	380	16	45.4	65.0
比較例 5	$\text{Li}_{0.7}\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{In}_{0.1}\text{O}_2$	層状	1140	210	66	68.2	15.3

【0075】

* * 【表5】

表 5

	正 極 組 成	結晶系 (nm)	容 量	寿命(回)	3C容量/ 0.2C容量(%)	過充電試験 発火率(%)	釘刺し試験 発火率(%)
実施例 5	$\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{FeO}_2\text{SiO}_2\text{MgO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$	層状	1440	510	83	7.1	8.6
実施例 5	$\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{NiO}_2\text{SiO}_2\text{MgO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$	ジグザグ層状	1420	590	81	5.2	1.2
実施例 5	$\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{CoO}_2\text{SiO}_2\text{MgO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$	ジグザグ層状	1510	520	85	4.9	7.5
実施例 5	$\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{CoO}_2\text{MgO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$	層状	1580	650	83	0.5	0.2
実施例 5	$\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{NiO}_2\text{MgO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$	ジグザグ層状	1560	570	85	0.5	0.8
実施例 5	$\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{CoO}_2\text{MgO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$	層状	1580	510	84	0.9	0.4
実施例 5	$\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{FeO}_2\text{MgO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$	ジグザグ層状	1450	570	88	2.8	2.9
実施例 5	$\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{NiO}_2\text{MgO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$	層状	1420	580	85	1.3	1.8
実施例 5	$\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{CoO}_2\text{FeO}_2\text{MgO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$	ジグザグ層状	1460	750	75	1.1	1.8
実施例 5	$\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{CoO}_2\text{MgO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$	層状	1420	500	72	1.1	2.5
実施例 5	$\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{NiO}_2\text{MgO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$	ジグザグ層状	1480	580	88	0.9	0.9
実施例 5	$\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{CoO}_2\text{NiO}_2\text{MgO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$	層状	1480	520	84	8.1	5.2
実施例 5	$\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{FeO}_2\text{MgO}_2\text{CuO}_2$	ジグザグ層状	1410	650	84	5.3	12.1
実施例 5	$\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{NiO}_2\text{MgO}_2\text{CuO}_2$	層状	1400	610	89	4.8	2.1
実施例 5	$\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{CoO}_2\text{FeO}_2\text{MgO}_2\text{CuO}_2$	ジグザグ層状	1450	480	84	9.1	9.0
実施例 5	$\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{CoO}_2\text{MgO}_2\text{CuO}_2$	層状	1480	550	92	3.3	3.0
実施例 5	$\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{NiO}_2\text{MgO}_2\text{CuO}_2$	ジグザグ層状	1450	570	89	5.1	1.9
実施例 5	$\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{CoO}_2\text{NiO}_2\text{MgO}_2\text{CuO}_2$	層状	1410	520	85	7.1	4.3
実施例 5	$\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{FeO}_2\text{MgO}_2\text{PoO}_2$	ジグザグ層状	1480	580	85	9.2	8.1
実施例 5	$\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{NiO}_2\text{MgO}_2\text{PoO}_2$	層状	1530	680	84	0.5	0.5
実施例 5	$\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{CoO}_2\text{FeO}_2\text{MgO}_2\text{PoO}_2$	ジグザグ層状	1600	670	88	0.2	0.1
実施例 5	$\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{CoO}_2\text{MgO}_2\text{PoO}_2$	層状	1480	570	92	5.4	2.4
実施例 5	$\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{NiO}_2\text{MgO}_2\text{PoO}_2$	ジグザグ層状	1460	500	82	2.8	1.9
実施例 5	$\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{CoO}_2\text{NiO}_2\text{MgO}_2\text{PoO}_2$	層状	1510	560	85	3.1	2.5
実施例 5	$\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{CoO}_2\text{NiO}_2\text{MgO}_2\text{PoO}_2$	ジグザグ層状	1490	540	84	2.8	1.1

【0076】

* * 【表6】

表 6

	正 極 組 成	結 晶 系 (mah)	容 量	寿命(回)	3C容量/ 0.2C容量(%)	過充電試験 発火率(%)	釘刺し試験 発火率(%)
実施例5	$\text{Li}_{0.8}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.08}\text{Mg}_{0.01}\text{Bo}_{0.01}\text{In}_{0.01}\text{O}_2$	層 状	1450	680	91	8.7	5.1
実施例5	$\text{Li}_{0.7}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Mg}_{0.018}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_2$	ジグザグ層状	1470	630	89	7.1	15.1
実施例5	$\text{Li}_{0.7}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.2}\text{Mg}_{0.01}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_2$	層 状	1540	590	81	5.1	2.0
実施例5	$\text{Li}_{0.7}\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_2$	ジグザグ層状	1450	540	91	9.4	8.5
実施例5	$\text{Li}_{0.7}\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mg}_{0.01}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_2$	層 状	1580	500	86	5.4	3.4
実施例5	$\text{Li}_{0.7}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Mg}_{0.018}\text{In}_{0.1}\text{O}_2$	ジグザグ層状	1460	550	79	7.9	15.1
実施例5	$\text{Li}_{0.7}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.2}\text{Mg}_{0.01}\text{In}_{0.1}\text{O}_2$	層 状	1510	530	85	6.4	2.5
実施例5	$\text{Li}_{0.7}\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{In}_{0.1}\text{O}_2$	ジグザグ層状	1540	540	94	8.6	8.5
実施例5	$\text{Li}_{0.7}\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mg}_{0.01}\text{In}_{0.1}\text{O}_2$	層 状	1550	570	76	5.7	3.7
実施例5	$\text{Li}_{0.7}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.18}\text{Mg}_{0.01}\text{Bo}_{0.01}\text{In}_{0.1}\text{O}_2$	ジグザグ層状	1480	580	88	1.3	1.7
実施例5	$\text{Li}_{0.7}\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.08}\text{Mg}_{0.01}\text{Bo}_{0.01}\text{In}_{0.1}\text{O}_2$	層 状	1490	540	83	1.5	2.3
実施例5	$\text{Li}_{0.8}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.08}\text{Mg}_{0.01}\text{Bo}_{0.01}\text{In}_{0.01}\text{O}_2$	ジグザグ層状	1530	580	86	1.1	4.1
実施例5	$\text{Li}_{0.8}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.08}\text{Mg}_{0.01}\text{Bo}_{0.01}\text{In}_{0.01}\text{O}_2$	層 状	1510	520	86	1.7	0.1
実施例5	$\text{Li}_{0.8}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.08}\text{Mg}_{0.01}\text{Bo}_{0.01}\text{Y}_{0.01}\text{O}_2$	ジグザグ層状	1490	520	89	1.6	4.5
実施例5	$\text{Li}_{0.8}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.08}\text{Mg}_{0.01}\text{Bo}_{0.01}\text{Bi}_{0.01}\text{O}_2$	層 状	1500	500	87	1.1	5.3
実施例5	$\text{Li}_{0.7}\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.08}\text{Mg}_{0.01}\text{Bo}_{0.01}\text{Al}_{0.1}\text{Si}_{0.001}\text{O}_2$	ジグザグ層状	1480	580	81	11.6	2.4
実施例5	$\text{Li}_{0.84}\text{Mn}_{0.84}\text{Co}_{0.08}\text{Ni}_{0.08}\text{Mg}_{0.01}\text{Bo}_{0.01}\text{Al}_{0.08}\text{Si}_{0.001}\text{Sn}_{0.001}\text{O}_2$	層 状	1620	510	84	11.1	3.2
比較例5	$\text{Li}_{0.8}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$	ジグザグ層状	1510	310	48	9.5	4.5
比較例5	$\text{Li}_{0.7}\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_2$	層 状	1270	260	81	18.2	12.4
比較例5	$\text{Li}_{0.8}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_2$	ジグザグ層状	1500	280	22	86.0	68.1
比較例5	$\text{Li}_{0.7}\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Ge}_{0.1}\text{O}_2$	層 状	1300	260	45	75.5	36.1
比較例5	$\text{Li}_{0.7}\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$	ジグザグ層状	1200	280	26	85.3	45.5
比較例5	$\text{Li}_{0.7}\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{In}_{0.1}\text{O}_2$	層 状	1310	210	55	8.8	5.8

【0077】

* * 【表7】

表 7

	正 極 組 成	結晶系 (nm)	容 量	寿命(回)	3C容量/ 0.2C容量(%)	過充電試験 免火率(%)	釘刺し試験 免火率(%)
実施例 5	$\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Co}_z\text{Ni}_w\text{Mg}_u\text{Al}_v\text{Si}_t\text{O}_2$	ジグザグ層状	1410	510	88	9.5	10.5
実施例 5	$\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Co}_z\text{Ni}_w\text{Mg}_u\text{Al}_v\text{Si}_t\text{O}_2$	層状	1400	890	91	5.1	1.3
実施例 5	$\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Co}_z\text{Ni}_w\text{Mg}_u\text{Al}_v\text{Si}_t\text{O}_2$	ジグザグ層状	1440	810	80	4.8	7.3
実施例 5	$\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Co}_z\text{Ni}_w\text{Mg}_u\text{Al}_v\text{Si}_t\text{O}_2$	ジグザグ層状	1550	750	82	0.2	0.2
実施例 5	$\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Co}_z\text{Ni}_w\text{Mg}_u\text{Al}_v\text{Si}_t\text{O}_2$	層状	1540	670	81	0.3	0.8
実施例 5	$\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Co}_z\text{Ni}_w\text{Mg}_u\text{Al}_v\text{Si}_t\text{O}_2$	ジグザグ層状	1550	810	85	0.8	0.4
実施例 5	$\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Co}_z\text{Ni}_w\text{Mg}_u\text{Al}_v\text{Si}_t\text{O}_2$	層状	1390	770	79	2.7	1.9
実施例 5	$\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Co}_z\text{Ni}_w\text{Mg}_u\text{Al}_v\text{Si}_t\text{O}_2$	ジグザグ層状	1380	780	81	1.9	2.8
実施例 5	$\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Co}_z\text{Ni}_w\text{Mg}_u\text{Al}_v\text{Si}_t\text{O}_2$	層状	1480	750	71	1.6	1.8
実施例 5	$\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Co}_z\text{Ni}_w\text{Mg}_u\text{Al}_v\text{Si}_t\text{O}_2$	ジグザグ層状	1360	700	78	1.0	1.1
実施例 5	$\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Co}_z\text{Ni}_w\text{Mg}_u\text{Al}_v\text{Si}_t\text{O}_2$	層状	1390	680	87	0.8	0.3
実施例 5	$\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Co}_z\text{Ni}_w\text{Mg}_u\text{Al}_v\text{Si}_t\text{O}_2$	ジグザグ層状	1440	720	85	8.4	5.3
実施例 5	$\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Co}_z\text{Ni}_w\text{Mg}_u\text{Al}_v\text{Si}_t\text{O}_2$	層状	1350	550	74	5.2	12.3
実施例 5	$\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Co}_z\text{Ni}_w\text{Mg}_u\text{Al}_v\text{Si}_t\text{O}_2$	ジグザグ層状	1380	610	79	4.7	2.6
実施例 5	$\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Co}_z\text{Ni}_w\text{Mg}_u\text{Al}_v\text{Si}_t\text{O}_2$	層状	1380	680	64	9.5	9.2
実施例 5	$\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Co}_z\text{Ni}_w\text{Mg}_u\text{Al}_v\text{Si}_t\text{O}_2$	ジグザグ層状	1380	640	91	3.2	3.9
実施例 5	$\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Co}_z\text{Ni}_w\text{Mg}_u\text{Al}_v\text{Si}_t\text{O}_2$	層状	1360	690	79	5.8	1.5
実施例 5	$\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Co}_z\text{Ni}_w\text{Mg}_u\text{Al}_v\text{Si}_t\text{O}_2$	ジグザグ層状	1340	620	88	7.7	4.1
実施例 5	$\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Co}_z\text{Ni}_w\text{Mg}_u\text{Al}_v\text{Si}_t\text{O}_2$	層状	1390	660	75	9.6	8.3
実施例 5	$\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Co}_z\text{Ni}_w\text{Mg}_u\text{Al}_v\text{Si}_t\text{O}_2$	ジグザグ層状	1570	780	85	4.8	3.8
実施例 5	$\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Co}_z\text{Ni}_w\text{Mg}_u\text{Al}_v\text{Si}_t\text{O}_2$	層状	1540	790	68	14.2	10.3
実施例 5	$\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Co}_z\text{Ni}_w\text{Mg}_u\text{Al}_v\text{Si}_t\text{O}_2$	ジグザグ層状	1380	770	91	4.4	2.5
実施例 5	$\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Co}_z\text{Ni}_w\text{Mg}_u\text{Al}_v\text{Si}_t\text{O}_2$	層状	1380	600	81	2.7	1.8
実施例 5	$\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Co}_z\text{Ni}_w\text{Mg}_u\text{Al}_v\text{Si}_t\text{O}_2$	ジグザグ層状	1540	660	89	3.4	2.3
実施例 5	$\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Co}_z\text{Ni}_w\text{Mg}_u\text{Al}_v\text{Si}_t\text{O}_2$	層状	1410	640	88	2.7	1.2

【0078】

* * 【表8】

表 8

実施例	正極組成	結晶系 (nm)	容量	寿命(回)	3C容量/ 0.2C容量(%)	過充電試験 発火率(%)	釘刺し試験 発火率(%)
実施例5	$\text{Li}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.08}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{In}_{0.01}\text{O}_2$	層状	1450	660	77	2.5	5.3
実施例5	$\text{Li}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mg}_{0.01}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_2$	ジグザグ層状	1380	530	91	7.8	15.0
実施例5	$\text{Li}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.2}\text{Mg}_{0.01}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_2$	層状	1390	590	79	5.8	2.0
実施例5	$\text{Li}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_2$	ジグザグ層状	1440	540	81	9.1	8.8
実施例5	$\text{Li}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.2}\text{Mg}_{0.01}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_2$	層状	1490	750	76	5.5	3.5
実施例5	$\text{Li}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mg}_{0.01}\text{In}_{0.1}\text{O}_2$	ジグザグ層状	1480	650	87	7.8	11.0
実施例5	$\text{Li}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.2}\text{Mg}_{0.01}\text{In}_{0.1}\text{O}_2$	層状	1480	590	85	6.1	9.0
実施例5	$\text{Li}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{In}_{0.1}\text{O}_2$	ジグザグ層状	1580	540	84	8.5	7.8
実施例5	$\text{Li}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.2}\text{Mg}_{0.01}\text{In}_{0.1}\text{O}_2$	層状	1470	770	89	5.5	6.6
実施例5	$\text{Li}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.2}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{In}_{0.1}\text{O}_2$	ジグザグ層状	1470	490	91	1.9	6.8
実施例5	$\text{Li}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.08}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{In}_{0.1}\text{O}_2$	層状	1460	520	81	1.4	5.1
実施例5	$\text{Li}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.08}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{Mo}_{0.01}\text{O}_2$	ジグザグ層状	1520	580	89	1.8	9.1
実施例5	$\text{Li}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.08}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_2$	層状	1580	620	85	2.2	8.3
実施例5	$\text{Li}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.08}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{Y}_{0.01}\text{O}_2$	ジグザグ層状	1440	520	89	0.2	7.1
実施例5	$\text{Li}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.08}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{Bi}_{0.01}\text{O}_2$	層状	1590	500	88	3.2	9.0
実施例5	$\text{Li}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.08}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$	ジグザグ層状	1440	480	81	5.2	8.8
実施例5	$\text{Li}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.08}\text{Mn}_{0.08}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{Si}_{0.001}\text{O}_2$	層状	1510	610	89	4.2	2.3
比較例5	$\text{Li}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$	ジグザグ層状	1300	330	32	9.8	9.2
比較例5	$\text{Li}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_2$	層状	1200	210	71	18.2	19.8
比較例5	$\text{Li}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	ジグザグ層状	1410	120	18	86.8	68.9
比較例5	$\text{Li}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$	層状	1140	260	56	75.1	76.7
比較例5	$\text{Li}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_2$	ジグザグ層状	1400	280	65	85.4	55.1
比較例5	$\text{Li}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{In}_{0.1}\text{O}_2$	層状	1330	310	66	8.2	25.3

【0079】(比較例5)正極材料として前記表中に比較例5として示す材料を使用し、導電剤として黒鉛を結着剤としてポリフッ化ビニリデンを重量比で88:7:5となるように秤量、らいかい機で30分混練後、厚さ20μmのアルミ箔の両面に塗布した。負極材料として人造黒鉛を93重量%,結着剤としてポリフッ化ビニリデンを7重量%調製した合剤を用い、厚さ30μmの銅箔の両面に塗布した。

【0080】実施例5と同様にして電池を作製した。容量、寿命、レート特性、過充電試験、釘刺し試験を評価した。結果を表2に示す。実施例5と比較して極端に低い特性が存在する。

*【0081】

40 【発明の効果】本発明によれば、二次電池用正極材料の高容量化、長寿命化、レート特性や、高温特性、安全性の改善の電池特性の一部又は全部の面で優れた特性を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】格子体積及び格子定数の変化を示す図である。

【図2】電子伝導率測定セルの概略図である。

【図3】伝導率の温度依存性を示す図である。

【図4】充放電試験セルの概略図である。

【図5】実施例1の正極材料を用いた実施例4のc軸格子定数の変化を示す図である。

*50

41

42

【図6】実施例1の正極材料を用いた実施例4のc軸格子定数/a軸格子定数比の変化を示す図である。

【図7】電池構造の一例を示す図である。

【図8】比較例1の正極材料を用いた比較例4のc軸格子定数の変化を示す図である。

【図9】比較例1の正極材料を用いた比較例4のc軸格子定数/a軸格子定数の変化を示す図である。

【図10】比較例2の正極材料を用いた比較例4のc軸格子定数の変化を示す図である。

【図11】比較例2の正極材料を用いた比較例4のc軸

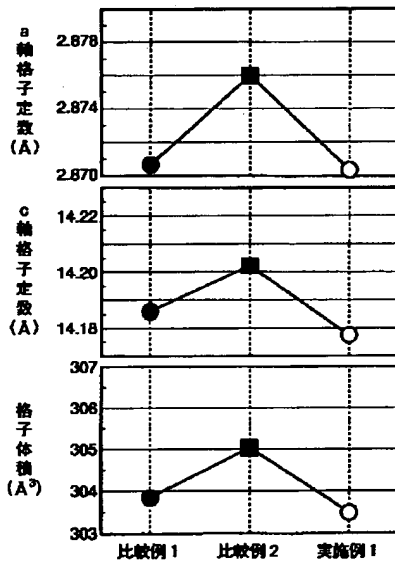
格子定数/a軸格子定数比の変化を示す図である。

【符号の説明】

21…端子、22…Agペースト、23…正極ペレット、24…ステンレス鋼板、25…ポリエチレンフィルム、26…ラミネートフィルム、41、71…セパレータ、42…電解液、43…参照極、44、72…正極、46…対極、73…負極、74…電池缶、75…電池内蓋、76…負極端子、77…正極端子、78…フィルム、79…安全弁。

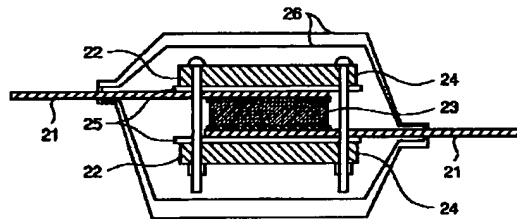
【図1】

図 1



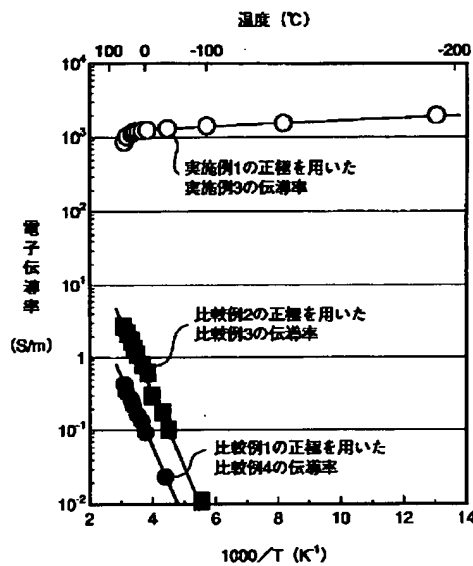
【図2】

図 2



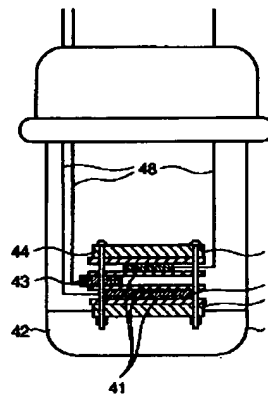
【図3】

図 3

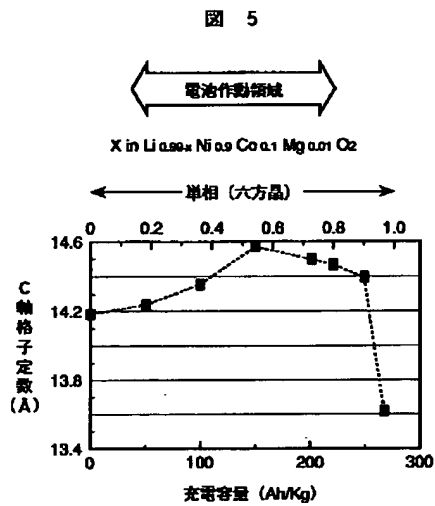


【図4】

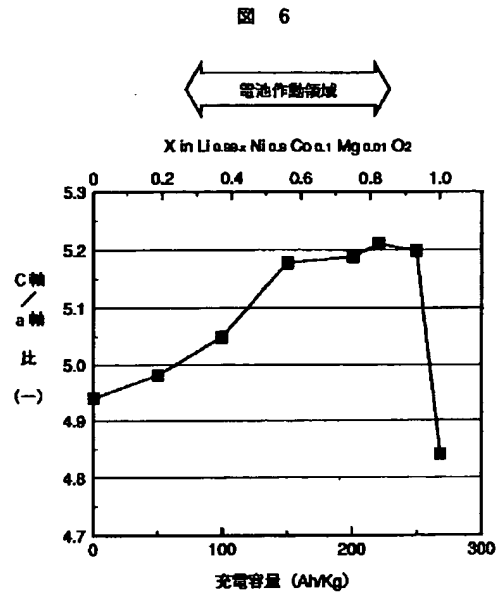
図 4



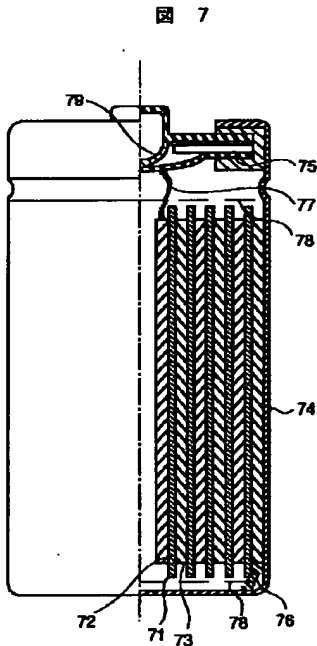
【図5】



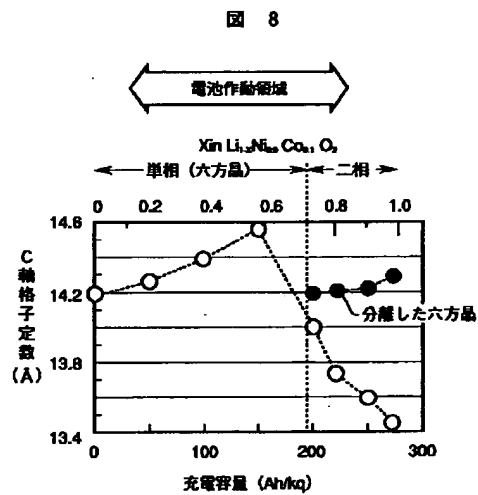
【図6】



【図7】

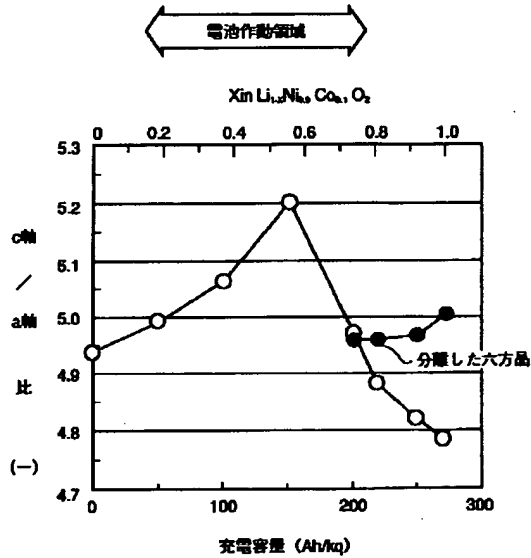


【図8】



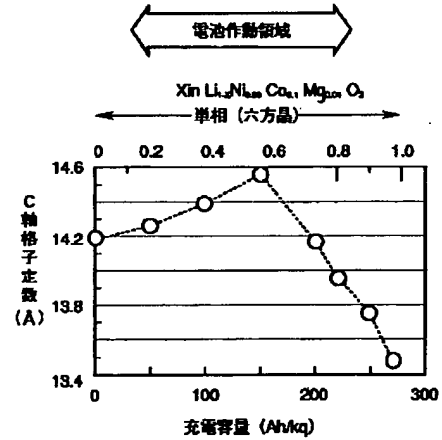
【図9】

図 9



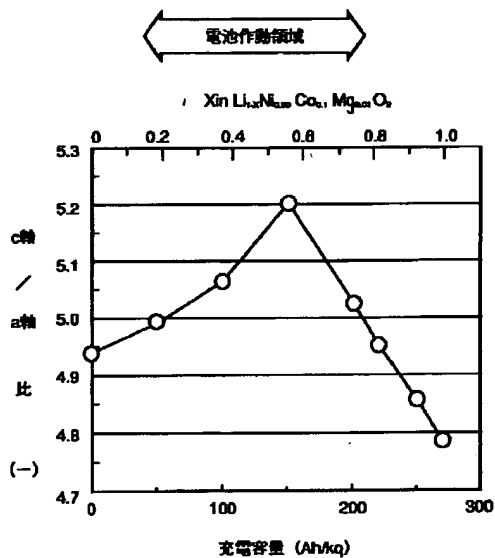
【図10】

図 10



【図11】

図 11



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶.

H01M 10/40

識別記号

FI

H01M 10/40

B

(72)発明者 村中 廉
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 小松 誼
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内
(72)発明者 山内 修子
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内